

IFX/3738

In re Yamasoto et al.

U.S. Patent No.: 6,991,095 B1

U.S. Application No.: 10/019,400

Issued: January 31, 2006

Filed: June 30, 2000

Attorney Docket No.: 7388/72545

Customer No.: 42798

**SUBMISSION PURSUANT TO 37 C.F.R. §561**

Commissioner for Patents  
Customer Service Window  
Randolph Building  
401 Dulany Street  
Alexandria, VA 22314

Sir:

Please enter this Submission and attachments in the relevant file for U.S. Patent No. 6,991,095. The documents as enclosed herewith became available after the patent was granted.

1. UP-TO-DATE Functional Packaging Practical Dictionary published by FUJI TECHNO SYSTEM, p. 704-710
2. Toyal Dry, hygroscopic film wrapping film "Toyal Dry" in Packaging Technology published in June, 1996
3. A pamphlet of TOYO Aluminum Co., Ltd. titled as "Hygroscopicity packaging material TOYAL DRY"
4. A book titled as "Practical Knowledge of the Packaging Material," (ver. 2, p. 141), published by To Yo Keizai Shinpo-sha
5. Food Packaging Manual (p. 459-460), published by Aggregate Corporation of Japan Packaging Technology Association
6. JP Laid-Open Patent Publication No. 6-39379 A
7. Large Chemical Dictionary published by Kyoritsu Shuppan Kabushikikaisha, Vol. 9, p. 729-730



8. New Version Inorganic Chemistry, Vol. 1, p. 235-236, published by Sangyo Tosho
9. Inorganic Compound Complex Dictionary published by Kodan-sha, Scientific, p. 1039
10. JP Patent Publication No. 7-96092 A

The Patentee's present submission constitutes neither concession nor admission that any of documents 1-10 are material.

Please note the new address herein below for Patentee's legal representative.

Respectfully submitted,

FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY

Date: February 9, 2007



---

Kendrew H. Colton  
Registration No. 30,368

*OFFICIAL CORRESPONDENCE TO*  
*Customer No. 42798*  
FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY  
One Lafayette Centre  
1120 20th Street, NW, Suite 750 South  
Washington, DC 20036  
Tel: 202/419-7000  
Fax: 202/419-7007





D1

最新

【添付書類】

9 065

(1)

# 機能包装実用事典

## 編集代表

農林水産省国際農林水産業研究センター  
海外情報部国際研究情報官

石谷孝佑

## 編集委員

中井技術士事務所所長

中井英一

(元)紙パルプ技術協会主事

野村忠義

三菱化成(株)スチレン企画室次長

平山順一

(株)東京自動機械製作所企画部長

水口眞一

東洋製罐(株)技術情報室部長

山口尹通



---

最新 機能包装実用事典

---

発 行——1994年8月1日© 初版第1刷発行  
定 価——57,000円(本体:55,340円 税:1,660円)  
発 行 者——小野 介嗣  
発 行 所——株式会社フジ・テクノシステム

東京都文京区本郷三丁目37番8号  
電話03(3815)8271 振替・東京9-38215  
方法の如何を問わず、全部もしくは  
一部の複写・転載を禁ず。

製 作——山村 秀央  
印刷・製本——巴工芸株式会社

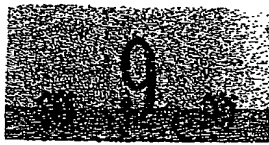
Printed in Japan

落丁・乱丁はお取替えいたします。

ISBN4 938555-42-5C 3558 P57000E

---





## 吸 湿 性

### まえがき

夏期、高温多湿になるわが国では、その流通商品の多くが、いかにその商品の品質・機能を変化させることなく保持するかのうえで、防湿包装は非常に重要な技術となっている。

さて、防湿包装については、従来、金属缶、ガラス缶、アルミニウム箔および種々のプラスチックを基材とした各種のフィルムなどが用いられ、シリカゲル、生石灰などの包装副資材としての吸湿性固体（乾燥剤）の封入と組み合わせて行われている。

### 1. 吸湿性プラスチック包材の特性

最近、その乾燥方法の常識を越えた新しい包装資材が加わった。それは、機能性包装材料としての吸湿性プラスチック包材である。吸湿量が大きく、長期にわたって効果が持続する熱可塑性樹脂と吸湿性無機フィラー（食品添加物）との混練物が開発された。

吸湿性ペレット（商品名「エスキッド」）およびその加工品（商品名「ドライキープ」）の特性については以下のようなものである。

- 1) 吸湿性ペレットは、標準的には約30%の吸湿性無機フィラーを含んでおり、その包材は包材中の吸湿性無機フィラーと同じ重量だけの水分を吸湿する（図1）。フィルム、シートなど種々の成形品（写真1）は高い吸湿力をもっており、保水力にも優れ、吸湿による水滴の発生や液化現象を起こさない。また、腐食性、飛散性もない。吸湿性ペレットを射出成形したプレートおよびTダイ成形したシートについて、湿度の異なる環境下における吸湿率の経時変化を測定

した（図2）。

- 2) 吸湿性ペレットは、フィルム状、シート状、プレート状など、用途に応じて任意の形状に加工できる。ボトル用プラスチックキャップの内面に吸湿性をもたせることもでき、また多層フィルムに加工した場合、多少の白濁はあるが、透明性は保持されている。

- 3) フィルムに加工する場合、多層加工、発泡

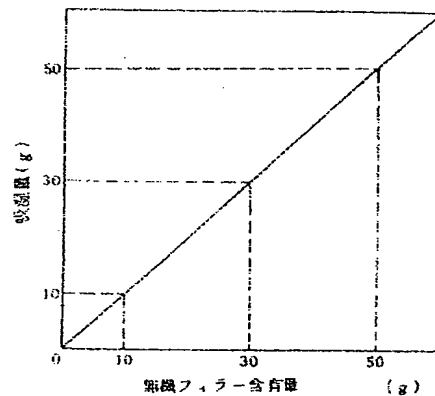


図1 乾燥材成形品の無機フィラー含有量と吸湿度の関係

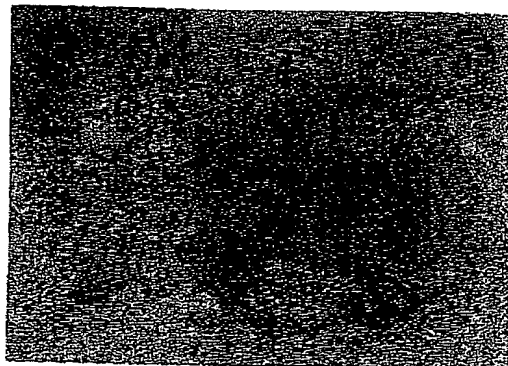


写真1 ドライキープ成形品



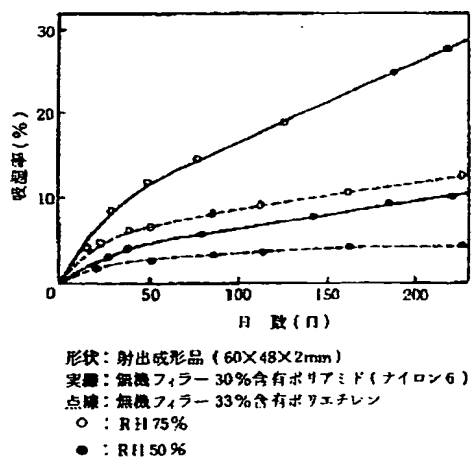


図2 乾燥材成形品の吸湿率

加工、着色加工などができ、それ自体のヒートシール性も良好である。水蒸気透過性の低い資材と多層にして、内層に吸湿性をもたせ、外界からの水分を遮断し、内部の乾燥状態を効果的に保つことができる。三層フィルムの吸湿性を図3、構造を図4に示す。

- 4) 熱可塑性樹脂と吸湿性無機フィラーとの割合を必要に応じて変えることができ、包材に対し、使用目的に応じた吸湿力をもたせることができる。また、水蒸気透過性の異なる熱可塑性樹脂を適宜選択することにより、調湿機能を持たせることができ、吸湿性を長時間持続させることもできる。親水性ポリアミド(ナイロン)、エチレン-メチルアクリレート共重合体では、吸湿速度が速くなり、疎水性のポリエチレン、ポリプロピレンでは遅くなる(図5)。このようにして、吸湿特性の異なる種々の包材を作ることができる。
- 5) 紫外線吸収においては良好な結果を得る。エチレン-メチルメタアクリレート共重合体との吸湿性ペレット「エスキッドEMMA-10」から厚さ0.1mmのフィルムを作製し、このフィルムに250~500nmの波長の光を照射し透過率を求めた結果を図6に示す。

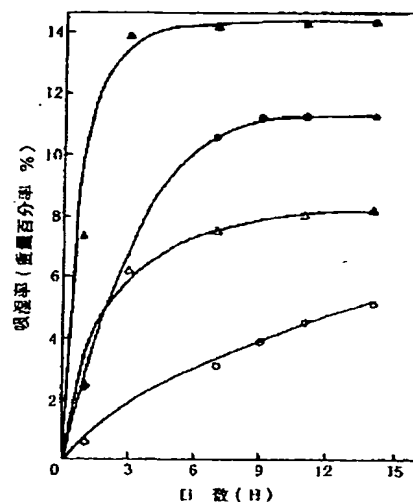
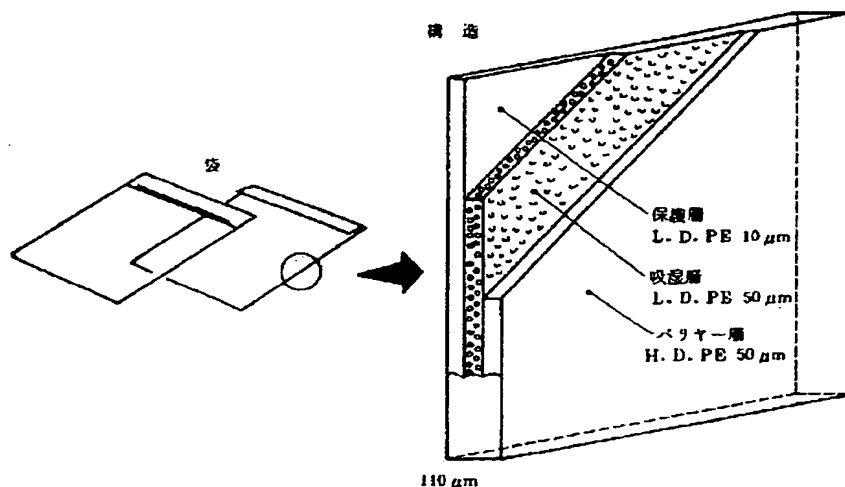


図3 三層フィルムの吸湿率

- 6) 吸湿性包材を用いると防湿包装時に乾燥剤別添の必要がなく、包装の機械化により、省力化に大きく貢献できる。また、乾燥剤の飛散、液化による商品の品質劣化、また誤食なども避けられる。
- 7) 吸湿状態は、インジケーターによる色の変化により確認できる。たとえば、ポリアミド(ナイロン)の場合、吸湿前は濃いグリーンであるが、吸湿中間で薄いグリーン、最終点ではピンクになり、その吸湿効果が色の変化により一目でわかる。フィルムや容器にインジケーター機能をもたせることもできる。
- 8) 安全面では、食品、添加物などの規格基準(厚生省告示第370号)の合成樹脂製の器具





品名	サイズ	重量	吸湿剤含有量	水分吸湿量
Dry Keep F-PE-30-S	250mm×350mm×110 μm	22 g	14%	3.0 g
Dry Keep F-PE-30-B	500mm×750mm×110 μm	90 g	14%	12.6 g

Dry Keep S-PE30-551製の三層ポリエチレン袋 (Dry Keep F-PE-30-S or Dry Keep F-PE-30-B という) は、外層にバリアー層としてH. D. PEを50 μm、中間層に吸湿層であるS-KID PE-30 (無機フィラー30%含有L. D. PE)を50 μm、さらに内層に保護層としてL. D. PEを10 μm からなる三層構造の袋である。

適度な乾燥を必要とする商品または防湿を必要とする商品は、吸湿によって商品の品質を保持する。

また、吸湿層に色変化によって吸湿過程を確認するindicator機能を付与した物 (Dry Keep F-PE-30-IND-S or Dry Keep F-PE-30-IND-Bという)を使用することによってより使いやすくなったものもある。

図4 ドライキープS-PE-30-551 (三層フィルム) によるポリエチレン袋

または容器包装の項による一般規格試験に適合している。

- 9) 吸湿だけでなく、各種気体の透過度を改善することができる。
- 10) 本来の吸湿機能のほか、脱臭、帯電防止、炭酸ガス吸着などの機能を組み合わせることができる。

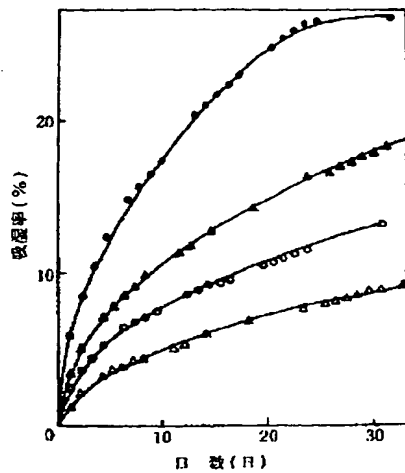
## 2. ドライキープの調湿機能

この項では、多々ある機能のうち調湿機能について述べる。

- 1) エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂と平均粒子径例4.59 μmの吸湿性無機フィラーで厚さ0.5mmのシートを作製し、別に低密度ポリエチレン樹脂と平均粒子径例8 μmのゼオライトおよび低密度ポリエ

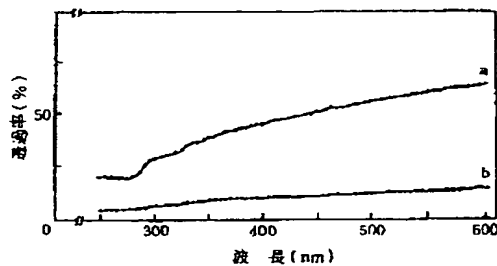
チレン樹脂と平均粒子径例200～300メッシュのシリカゲルについても、同様に厚さ2 mmのプレートを作製し、別々に0.9Lのガラス製容器に詰め、密封したガラス容器内での吸湿率を比較 (図7) した。その結果、従来より乾燥剤として使用されているゼオライト、シリカゲル、塩化カルシウム、生石灰などは、その物理的、化学的性質により吸湿力が強く、密封した容器または袋などに入れると短時間にその内部の水分を限りなく取り続けて湿度ゼロを求める。これは、それぞれの乾燥剤が持つ物理的、化学的性質であり、外部と密封される包装材料などに使用する場合、湿度を一定に保ち、内容物に適度な湿度を保持することはできなかった。すなわち調湿の機能はなかった。しかし、エスキッドEMA-30 (吸湿性無





成形品：Tダイ成形品；EMA、PP  
 形状：EMA；80×20×0.5mm  
 PP；81×35×0.5mm  
 ○●：無機フィラー30%含有エチレン-メチルアクリレート共重合体  
 △▲：無機フィラー32.8%含有ポリプロピレン  
 ●▲：RH 75%  
 ○△：RH 50%  
 温度：25℃

図5 乾燥材成形品の吸湿率

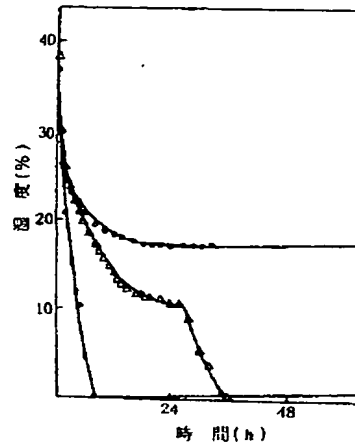


形状：フィルム（厚さ：0.1mm）  
 a：ブランク  
 b：無機フィラー10%含有EMMA乾燥材成形品

図6 エチレン-メチルメタアクリレート(EMMA)乾燥材成形品の紫外外部吸収

機フィラー30%含有エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂ペレット)にて作製したシートでは、湿度19%に保持することができ、吸湿性無機フィラーを任意の重量比に練り込むことにより、任意の一定湿度に保持することができる調湿の機能を有する。

2) 水蒸気透過性の異なる熱可塑性樹脂を適宜



成形品：Tダイ成形シート；S-EMA-50（無機フィラー50%含有エチレン-メチルアクリレート）  
 射出成形プレート；ゼオライト練込みPEプレート（ゼオライト30%含有ポリエチレン）  
 シリカゲル練込みPEプレート（シリカゲル30%練込みポリエチレン）  
 形状：ドライキープS-EMA-50；26.5g  
 ゼオライト練込みPEプレート；26.5g  
 シリカゲル練込みPEプレート；26.5g  
 ○：ドライキープS-EMA-50  
 ●：ゼオライト練込みプレート  
 △：シリカゲル練込みプレート

図7 ガラス容器（約0.9L）内における吸湿率と時間の関係

選択することにより、任意の湿度をコントロールすることができる。

エスキッドPE-30（吸湿性無機フィラー30%含有低密度ポリエチレン樹脂ペレット）にて図4のような外層に高密度ポリエチレン樹脂50μm厚、中間層に吸湿性無機フィラー30%含有低密度ポリエチレン樹脂を50μm厚、そして内層に低密度ポリエチレン樹脂10μm厚のフィルムで作製した袋（ドライキープF-PE-30-Sという）。またエスキッドEMA-30にて図8のような外層に高密度ポリエチレン樹脂50μm厚、中間層に吸湿性無機フィラー30%含有低密度エチレン-メチルアクリレート共重合体樹脂を50μm厚、そして内層に低密度ポリエチレン樹脂10μm厚にて作製フィルムの外層へ、さらにPET12μm/PE15μm/AL9μm/LDPE15μmからなるフィルムをラミネートしたフィルムで作製した袋



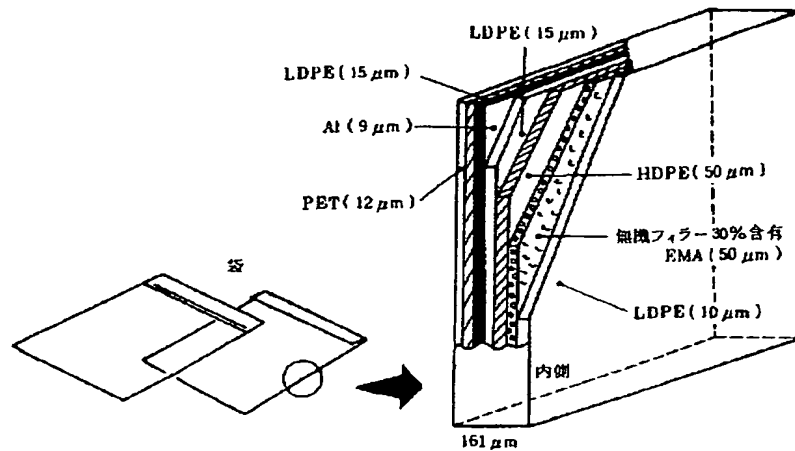


図8 構造

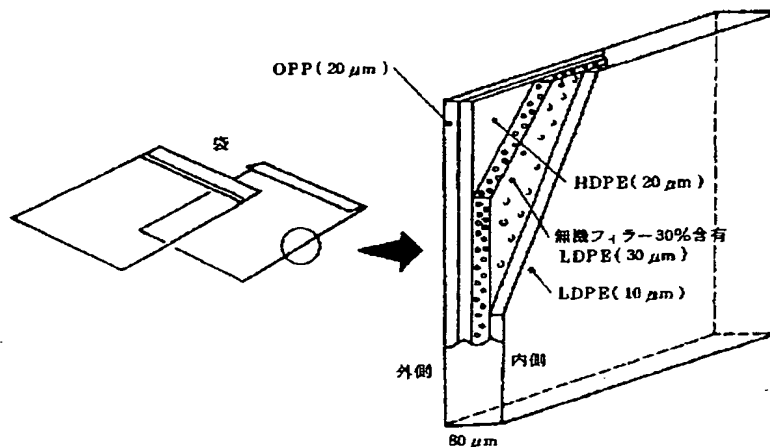
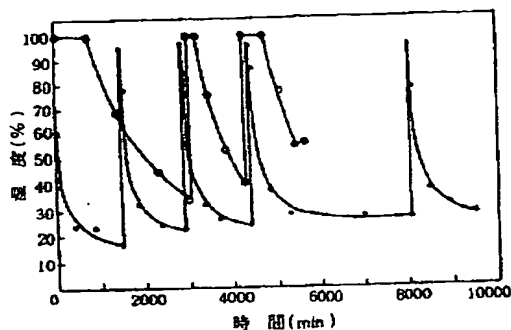


図9 構造

(ドライキープS-EMA-30-551-Alという)。ならびに図9のような外層に高密度ポリエチレン樹脂20 $\mu$ m厚、中間層に吸湿性無機フィラー30%含有低密度ポリエチレン樹脂30 $\mu$ m、そして内層に低密度ポリエチレン樹脂10 $\mu$ mにて作製したフィルムの外層へ、さらに二軸延伸ポリプロピレンフィルムにポリ塩化ビニリデンをコーティングしたフィルム20 $\mu$ mをラミネートしたフィルムを作製した袋(ドライキープS-PE-30-221-OPP)を作製し、それぞれの袋について強制的に袋内の湿度を100

%とし、密封後の湿度変化を市販のポリエチレン製袋およびアルミニウムラミネートポリエチレン製袋を対象として、同試料にて繰り返し測定をした結果を図10～図12に示す。吸湿性無機フィラーを低密度ポリエチレン樹脂に練り込んだものは、エチレン・メチルアクリレート共重合体樹脂に練り込んだものに比べ表1のように透湿度は低い。そのため、平衡湿度は高く、同じ低密度ポリエチレン樹脂に練り込んだものであっても、層構成の変化によっても多少異なった平衡湿度となる。これより、無機

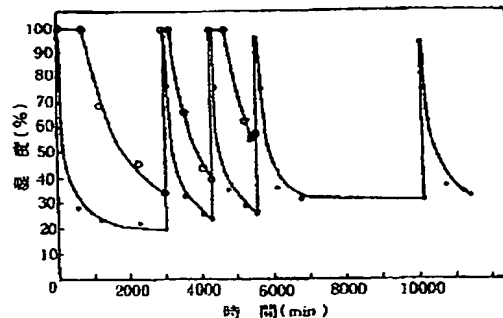




成形品：インフレーション袋  
F-PE-30-S (HDPE 50  $\mu\text{m}$ /無機フィラー 30%含有  
LDPE 50  $\mu\text{m}$ /LDPE 10  $\mu\text{m}$ )

形状：300×200×0.11mm  
●：F-PE-30-S  
○：対照（市販の0.06mm厚のポリ袋）  
温度：25℃

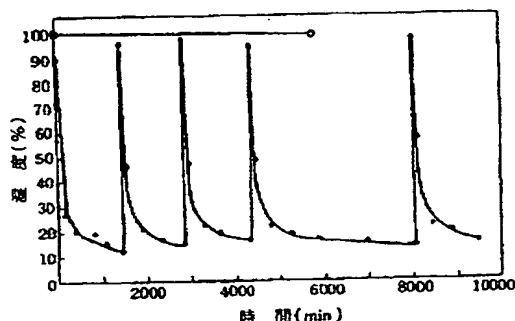
図10 ドライキープF-PE-30-Sの袋内での吸湿  
繰返しテスト



成形品：OPPラミネートフィルム  
S-PE-30-OPP (OPP 20  $\mu\text{m}$ /HDPE 20  $\mu\text{m}$ /無機  
フィラー 30%含有LDPE 30  $\mu\text{m}$ /  
LDPE 10  $\mu\text{m}$ )

形状：300×200×0.08mm  
●：S-PE-30-OPP  
○：対照（市販の0.06mm厚のポリ袋）  
温度：25℃

図12 ドライキープS-PE-30-231 OPP吸湿  
繰返しテスト



成形品：アルミコートフィルム  
S-EMA-30-551-Al (PET 12  $\mu\text{m}$ /LDPE 15  $\mu\text{m}$ /  
Al 9  $\mu\text{m}$ /LDPE 15  $\mu\text{m}$ /H  
DPE 50  $\mu\text{m}$ /無機フィラー 30  
%含有EMA 50  $\mu\text{m}$ /LDPE  
10  $\mu\text{m}$ )

形状：300×200×0.145mm  
●：S-EMA-30-551-Al  
○：対照（市販のアルミコート）  
温度：25℃

図11 ドライキープS-EMA-30-551-Al吸湿  
繰返しテスト

表1 各種ドライキープの透湿度および気体  
(酸素、窒素、炭酸ガス) 透過率

ドライキープ	透湿度 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ )	気体透過度( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ )		
		酸素	窒素	炭酸ガス
S-PE-30-551-T	2.4	540	160	2400
S-EMA-30-551	3.8	660	260	3000
S-PE-30-231-SA	1.4	1以下	1.7	1以下
S-PE-30-S	2.6	—	—	—
S-PE-30-231-OPP	2.4	5.4	1.3	7.8

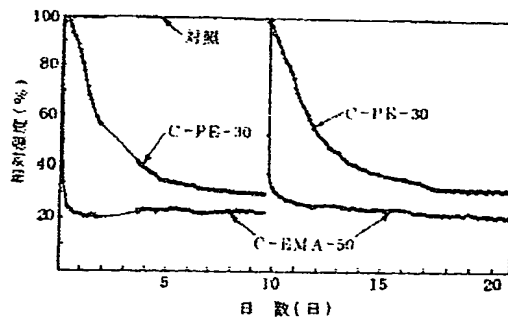
透湿度：JIS Z 0208（防湿包装材料の透湿度試験方法、カ  
ップ法）による。  
気体透過度：JIS K 7126（プラスチックフィルムおよびシート  
の気体透過度試験方法）による。

値となり、平衡湿度も異なったものとなる。

以上のように、樹脂の種類、吸湿性無機  
フィラーの量などによって平衡湿度をコン  
トロールでき、調湿機能を付与することが  
できる。また、別にエスキッドPE-30お  
よびエスキッドEMA-50（吸湿性無機  
フィラー50%含有エチレン-メチルアクリ  
レート共重合体樹脂ペレット）を別々に射  
出成形機で500ml広口容器の内蓋（ドライ  
キープC-PE-30およびドライキープC-  
EMA-30という）を作製し、調湿効果と  
その持続力を比較した結果においてもドラ  
イキープの調湿機能の効果がわかる（図13）。

フィラーはそれ自体がある一定の蒸気圧を  
示し、外界の水蒸気分圧と自己の蒸気圧  
とが平衡になるところまで吸湿を行い、一  
定の蒸気圧を示すが、熱可塑性樹脂の透湿  
度によって影響を受けるため、熱可塑性樹  
脂の種類を変えることによって異なった





成形品: 射出成形品  
 C-EMA-50 (無機フィラー50%含有エチレン-メチル  
 アクリレート共重合体)  
 C-PE-30 (無機フィラー30%含有ポリエチレン)  
 形状: 500ml 軟膏瓶用 (直径: 9.2mm, 厚さ: 1mm)  
 ○: C-PE-30  
 ●: C-EMA-50  
 ▲: 対照 (一般品)  
 温度: 25℃

図13 ドライキープ製中蓋性能テスト

以上、プラスチック乾燥材“ドライキープ”について、種々の機能のうち調湿機能について述べてきたとおり、樹脂の種類、フィラーの量などを変えることによって包材自体が調湿材として働き、適当な湿度を保つ極めて合理的な種々の成形品を得ることができ、食品、医薬品をはじめ多くの分野への期待が広がっている。

### あとがき

ここに、機能性包材として吸湿性プラスチック乾燥材が開発されたことにより、今までの防湿資材による問題点の多くが解決し、商品の湿度保護のみならず実装機による合理化にと幅広い展開、用途が広がる。

たとえば、スナック菓子、煎餅、乾燥麺類、お茶、海苔など、多くの乾燥食品を対象とする包装の吸湿性シーラントとして、種々の構成のラミネートフィルムに用いることができる。開封しても急速に水分を吸わないので、リクローザブルパウチに応用した場合、再び封をすると、一度吸湿

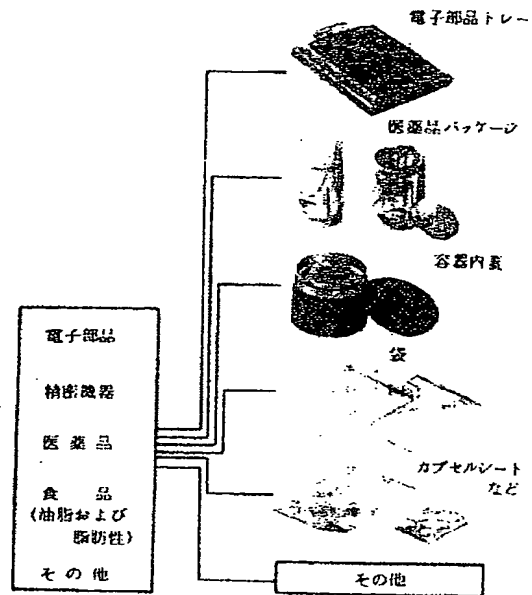


図14 ドライキープ成形例

した食品でも、元の乾燥状態に戻るという機能が期待できる。

その他、帯電防止性、遮光性を兼ね備えた一体成形品、多層パッケージ、発泡加工品、ラミネート加工品、多層フィルム、また一般分野では押入れ、タンスなどの除湿、美術品、書籍などの保管など応用範囲は広い。

その考えられる応用範囲例は以下のようになる(図14)。

電子部品: IC/LSI用トレイ、マガジンラック、テープ/リール、クリーンルームの除湿  
 精密機械: ビデオテープ、CDプレーヤー、カメラ、顕微鏡などのレンズの保管

医薬品: ストリップ包装(S.T.P)、アルミニウム箔ラミネート包装、ブロー成形品、射出成形品(容器、内蓋)、レトルトなど

< 繁田勝巳/磯崎英二 >



特集●最近の容器包装

【添付書類】

3  065

(2)

# 吸湿性フィルム包材 「トーヤルドライ」について

東洋アルミニウム株式会社  
開発営業部 清水 太一  
T. Shimizu

Concerning hygroscopic film wrapping material "Toyal Dry"

Although the barrier capability of moisture proof packages has improved every year, it is still not powerful enough against highly hygroscopic contents or in uses where requirements for quality maintenance are more stringent. Conventionally, these contents and uses have been dealt with by including such desiccating agents as silica gel, zeolite and quick lime in packages. These agents, however, if they were to open for some reason, would cause accidents, either because they would be eaten by mistake or because contents would deteriorate as a result of mixing. Also, the need for desiccating agents and the process of putting them into packages have been major factors in higher costs.

Toyal Dry is a functional wrapping material which has been developed with the aim of solving this problem by giving hygroscopic characteristics to the moisture-proof package itself, as well as reinforcing the package's high-barrier capability.

## 1. 製品開発の目的

食品や薬品、精密機器、電子部品などにおいて、使用される時まで内容物の品質を保持するために、ハイバリアー性をもった「防湿包装」が頻繁に使われている。防湿包装とはアルミニウム箔などのハイバリアー素材で構成されたフィルムや容器を使い、湿度や酸素を遮蔽した密封袋（容器）のことである。

防湿包装のバリアー性能は年々充実してきているが、内容物が強い吸湿性をもつ場合や要求される品質保持内容が厳しい場合にはそれでも不十分である。従来、これらの要求に対しては袋内にシリカゲル、ゼオライト、生石灰などの乾燥剤を封入して対処しているが、同封された乾燥剤は誤食や異物混入の原因となり、また、乾燥剤とその挿入工程の追加はコストアップの要因となっている。

「トーヤルドライ」は防湿包装自体に吸湿

性能を付与することによって、この問題を解決し、併せて、ハイバリアー性の強化も狙った画期的な機能性包材である。

## 2. 製品の構成

トーヤルドライは防湿包材の内側に吸湿層を設けており（図1）、外部からの湿度はバリアー層で遮蔽し、内側の湿度のみを吸湿する構成になっている。

吸湿樹脂層は約30%の吸湿性無機フィラー（＝食品添加物）を含有しており、その吸湿性無機フィラーはそれと同じ重量の水分を吸湿する能力をもっている（図2）。さらに、最内層には吸湿能力の調整とフィラーの脱落防止のために樹脂層を一層設けている。

現在、トーヤルドライは吸湿能力別に  $9\text{ g/m}^2$ タイプ（231型）と  $15\text{ g/m}^2$ タイプ（551型）の2種類の標準品を設定して多様なニーズに



対応している。

なお、トーヤルドライの吸湿能力は非可逆性であり、飽和状態になるとその機能は終了する。温度25℃、雰囲気相対湿度75%で放置すると、約1週間で飽和状態になる(図3)。製品の防湿包装や工程途中の吸湿状態には注意が必要である。

### 3. 「トーヤルドライ」の性能

現在のトーヤルドライの特長として次の点が挙げられる。

- (1) 密封後、一定の時間(6~12時間程度)が経過すると、袋内部の相対湿度を低湿度(15~25%程度)に誘導し、長期的に維持する性能(調湿機能)がある(図4)。なお、樹脂や構成の変更によってある程度の吸湿性能変更は可能である。
- (2) 吸湿作用は相対湿度によって吸湿限界があり、均衡状態になると効果は停止する。したがって、過度の乾燥状態にはならない。
- (3) 物理的吸着ではなく化学的吸着なので、温度条件の変化によって一度吸着した湿気をはきだし、袋内の相対湿度を上げるようなことはない。
- (4) 飽和状態に近くなるまで吸湿能力は保持しているので、開閉を繰り返す場合でも有効である(図5)。
- (5) 内容物の香料やガスを吸着しない。
- (6) ゆっくりと吸湿するので、工程途中での吸湿が少なく、取扱いが容易である。
- (7) 吸湿状態を目視するインジケーターを入れることもできる。
- (8) 乾燥剤が省略できる。

なお、トーヤルドライの吸湿性無機フィラーは食品添加用無機化合物として厚生省告示

(551)

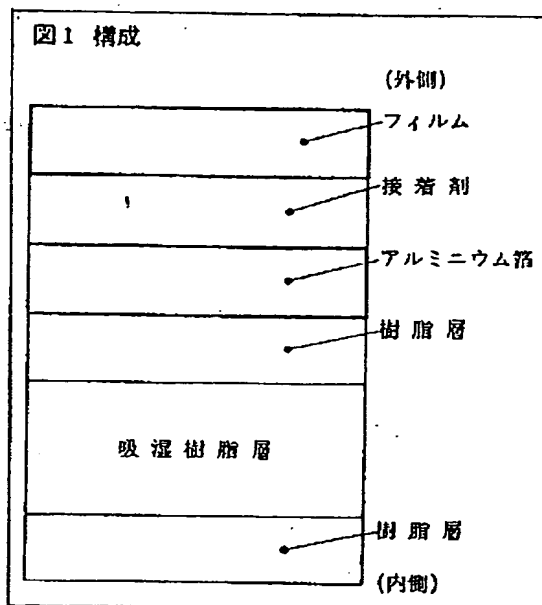
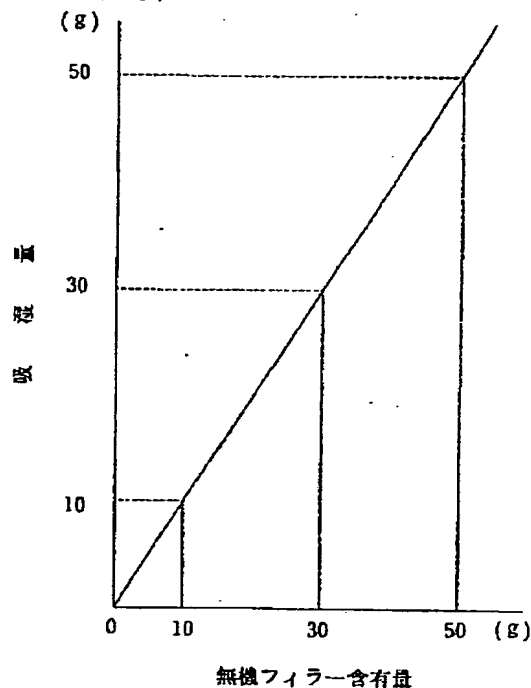


図2 吸湿比率



第370号に適合している。また、トーヤルドライには吸湿後の腐食性、潮解性もない。



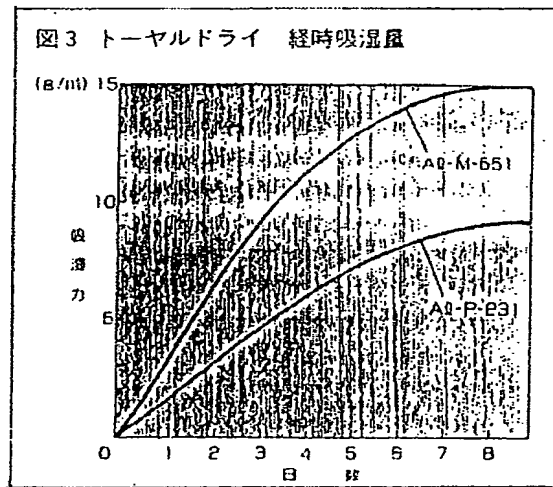


図4 トーヤルドライ 袋内温度変化

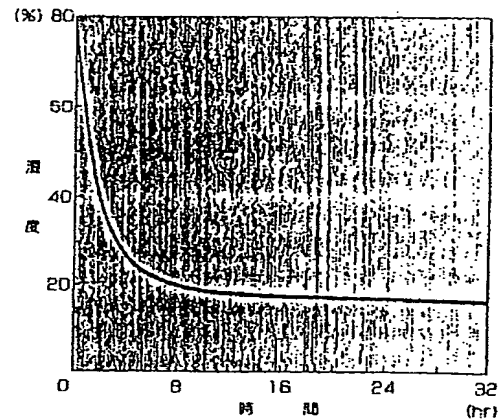


図5 トーヤルドライ 開閉繰り返し時袋内温度変化

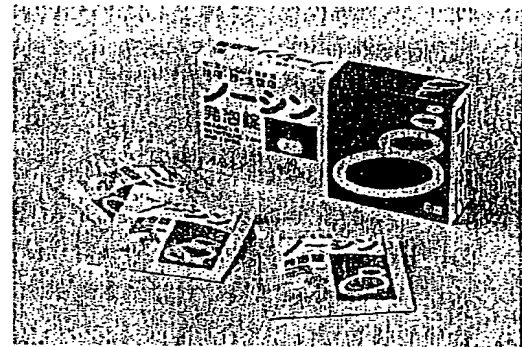
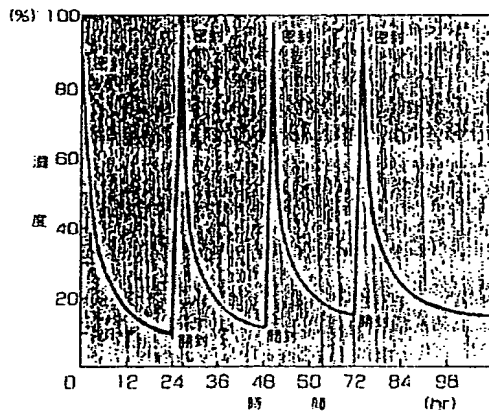


写真1 「ノーシン発泡錠剤」

#### 4. 「トーヤルドライ」の用途展開

継続的に調湿効果を発揮する吸湿包材として、長期に安定した低湿度を要求する内容物に適している。

吸湿性が高く、長期的な品質保持が必要な医薬品向けの発泡錠剤は、従来、金属容器などのハイバリアー容器に入れた上で、乾燥剤を封入していた。

今年1月に発売された「ノーシン発泡錠」は通常の包装形態で長期的な品質保持を図っており、「トーヤルドライ」が採用されている(写真1)。

吸湿性があり品質要求の厳しい各種検査薬や医薬品の包装、防錆効果を要求される精密部品や電子部品の包装にも採用されている。

今後も吸湿・調湿機能を中心に用途展開が進むと予想される。

「トーヤルドライ」の吸湿樹脂層には佐々木化学薬品㈱の開発製品「エスキッド」を使用している。

「トーヤルドライ」の開発にあたっては、協力して進めており、佐々木化学薬品㈱では「ドライキープ」という商品名でこの包材を取り扱っている。





# トータルドライ

【添付書類】

2 665

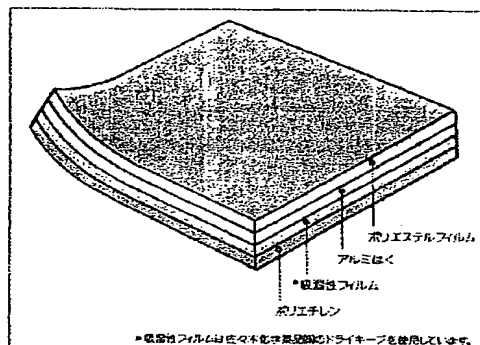
(6)

トータルドライは包材自体が吸湿性能を持った  
高機能バリアー包材です。  
湿気による品質劣化を防ぎ、  
長期に安定した品質維持が可能です。

## トータルドライの基本構成図

外部からの透湿はポリエステルフィルム及びアルミはくがバリアー  
ーとなり、包装内部の湿気を吸湿性フィルムが吸収します。

構成、厚みは用途に合わせてご相談の上決定します。



## 特長

### ■包材自体が吸湿します。

- シリカゲル、ゼオライト等の乾燥剤を省けます。
- 吸湿性能はベース樹脂の選択、フィラーの混入率によりコントロールができます。

### ■一度、吸収した水分は雰囲気が変わっても放出しません。

### ■吸湿限界があり、過度の乾燥を防ぎます。

- ベース樹脂、フィラー混入率等によって異なりますが、吸湿限界相対湿度は10%～30%です。

## 用途例

食 品 粉末食品・茶・海苔等

医 薬 品 PTP薬機包装・分色剤・薬品保存袋等

電子部品 シリコンウェーハ・リードフレーム・半導体製品等

そ の 他 精密機器・感光フィルム・吸湿性樹脂等

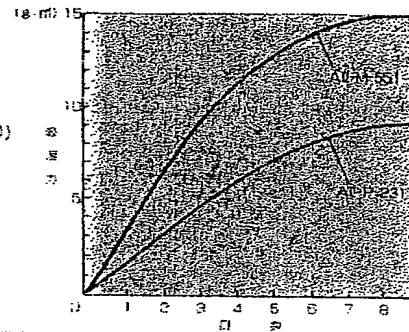


## トータルドライの吸湿性能

### ① 吸湿能力

測定条件 温度25℃ 雰囲気相対湿度75%

AQ-M-551: PET12 $\mu$ /AQ9 $\mu$ /HDPE50 $\mu$ /EMA50 $\mu$ /PE10 $\mu$   
 (無機フィラー30%入り)  
 AQ-P-231: PET12 $\mu$ /AQ9 $\mu$ /HDPE20 $\mu$ /PE30 $\mu$ /PE10 $\mu$   
 (無機フィラー30%入り)

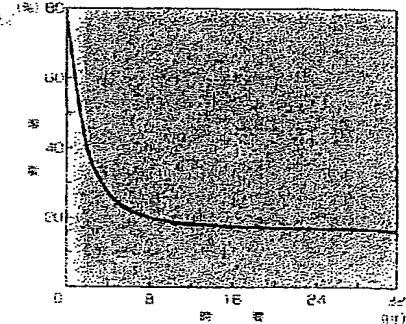


### ② 密封袋内 吸湿スピード

測定条件 温度25℃ 雰囲気相対湿度75%

AQ-P-231: PET12 $\mu$ /AQ9 $\mu$ /HDPE20 $\mu$ /PE30 $\mu$ /PE10 $\mu$   
 (無機フィラー30%入り)

袋寸法 平袋200mm×300mm(容量=約2300ml)

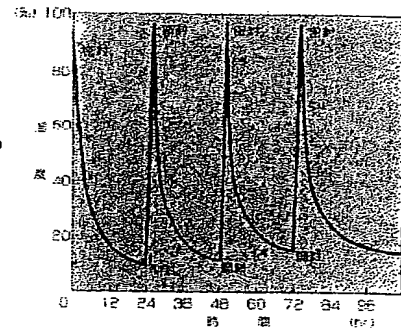


### ③ 繰り返し使用(チャック付袋)

測定条件 温度25℃ 雰囲気相対湿度95%

AQ-M-551: PET12 $\mu$ /AQ9 $\mu$ /HDPE50 $\mu$ /EMA50 $\mu$ /PE10 $\mu$   
 (無機フィラー30%入り)

袋寸法 平袋200mm×300mm(容量=約2300ml)



### ④ トータルドライの安全衛生性

吸湿性フィルムは昭和34年厚生省告示第70号に適合しています。尚、使用しているフィラーは食品添加物用無機化合物です。

**TOTAL 東洋アルミニウム株式会社**

東京 東京都千代田区丸の内3-2-3(富士ビル)

大阪 大阪市中央区大船町3-6-8(御堂筋ダイワビル)

名古屋 名古屋市中村区新栄1-24-21(名古屋三井ビル別館)

福岡 福岡市博多区博多駅前1-4-4(博多安田ビル)

〒100 TEL(03)3211-7511(代)

〒541 TEL(06) 271-3151(代)

〒460 TEL(052)522-1315(代)

〒812 TEL(092)452-2030(代)

1994.7.3.000K.O



D4

# 包装材料の実際知識

●商品知識シリーズ

第2版

東洋経済新報社

日本包装技術協会 編

(4)



【添付書類】

3  65

BEST AVAILABLE COPY



包装材料の実際知識 (第2版)

定価 2600 円

昭和63年 8 月18日 発行

編者 財団法人日本包装技術協会

発行者 高柳 弘

発行所 〒103 東京都中央区日本橋本石町1-2-1 東洋経済新報社

電話 編集 03(246)5661・販売 03(246)5457 振替 東京3-6518

印刷・製本 東洋経済印刷

本書の全部または一部の複写・複製・転載および磁気または光記録媒体への入力等を禁じます。これらの許諾については、本社(電話03-246-5634)までご照会ください。

©1988 (株)印刷名所 落丁・乱丁本はお取替いたします。

Printed in Japan ISBN 4-492-08345-6



表 2.27 各種フィルムのガス・水蒸気のバリア性

フィルムの種類	ガス透過度 <sup>a)</sup> (cc/m <sup>2</sup> ·24hr·atm/25μm)			透湿度 <sup>b)</sup> (g/m <sup>2</sup> ·24hr/25μm) 40°C 90% PH
	炭酸ガス	窒素ガス	酸素ガス	
LDPE	42,500	2,800	7,900	24~48
HDPE	9,100	660	2,900	22
未延伸 PP	12,600	760	3,800	22~34
二軸延伸 PP	8,500	315	2,500	3~5
PVDC コート二軸延伸 PP	8~80	8~30	<16	5
普通セロハン	6~90	8~25	3~80	>720
PVDC コートセロハン	—	—	15 <sup>b)</sup>	<12
ポリエステル	240~400	11~16	95~130	20~24
未延伸ナイロン	160~190	14	40	240~360
二軸延伸ナイロン	—	—	30 <sup>b)</sup>	90
PVDC コート二軸延伸 ナイロン	—	—	10 <sup>b)</sup>	4~6
PS	14,000	880	5,500	110~180
PC	17,000	790	4,700	170
PVC	320~790	30~80	80~320	5~6
PVDC(VDC-VC 共重合体)	60~700	2~23	10~110	3~6
PVDC(VDC-MA 共重合体)	—	—	1.5 <sup>b)</sup>	1
EVOH(EVA ケン化物)	—	—	2 <sup>b)</sup>	30
OV(PVDC コート二軸延伸 PVA)	—	—	3 <sup>b)</sup>	4
PAN(ポリアクリロニトリル)	—	—	5 <sup>b)</sup>	20

(注) a) PVDC コートの値はコート剤の種類、量により異なる。  
 ガス透過度の測定条件および測定法：25℃、50% RH、ASTM D 1434-66。  
 b) 27℃、65% RH、同圧降差電圧法。  
 c) ガス透過度及び透湿度はすべて厚さ25μmに換算した値。  
 (出所) 日本包装技術協会編『包装技術便覧』p.1525ページ。

- (b)チャンバー式：図2.47に示すように、チャンバー内部を減圧し、包装体内部の空気を脱気してから口元をシールする方式で、食品工場で使用している真空包装機は、このチャンバー方式が最も多く、手動式、自動式、ロータリー式、ベルト式、深絞り型真空包装などの種類がある。図2.48に、縦型ロータリー真空包装機（間欠式）の工程を示す。
- (c)スチームフラッシュ式：缶詰のヘッドスペースを除去する方法として、



1 / D5

【添付書類】

4



065

# 食品包装便覧

(5)

社団法人日本包装技術協会



「食品包装便覧」

定価39,000円

1988年3月1日 第1版第1刷発行

発行者 楠 田 洋

発行所 社団法人 日本包装技術協会

〒104 東京都中央区銀座5-12-8 (本州ビル)

☎ 03 (543) 2641 FAX 03 (545) 6592

振替口座 東京 5-33606

印刷所 タナカ印刷株式会社

本書の内容の一部、あるいは全部を無断で複写複製することは（複写機などいかなる方法によっても）、法律で認められた場合を除き、著作権および出版社の権利の侵害となりますので、ご注意ください。



ラミネートフィルムの酸素透過度は、実測値を用いるか、または各フィルムのガス透過度の値から計算する。例えば、PP (250 $\mu$ )//PVDC (25 $\mu$ )//PP (300 $\mu$ ) のシートの酸素透過度は、25℃、75% RH における酸素透過度を、無延伸 PP=2.300 (cc $\cdot$ 25.4 $\mu$ /m<sup>2</sup> $\cdot$ day)、PVDC=4 (cc $\cdot$ 25.4 $\mu$ /m<sup>2</sup> $\cdot$ day) とすると、

$$\text{ラミネートフィルムの } P_{O_2} = \frac{1}{2,300 \times \frac{25.4}{250}} + \frac{1}{4} + \frac{1}{2,300 \times \frac{25.4}{300}}$$

$\therefore$  ラミネートフィルムの  $P_{O_2}$ =3.85 (cc/m<sup>2</sup> $\cdot$ day) となる。

例えば、PET (12 $\mu$ )//アルミ箔//CPP (80 $\mu$ ) のラミネート構成、11cm $\times$ 15cm $\times$ 2 の表面積のパウチに、180g のビーフシチューを包装し、レトルト処理を行い、25℃におけるシェルフライフを1年間とし、年間酸素透過量を2 ppm 以下に抑えようとする、ラミネートフィルムの酸素透過度は、0.12cc/m<sup>2</sup> $\cdot$ day 以下になるように、アルミ箔の厚みを決定しなければならない。

また、OPP (20 $\mu$ )//蒸着 PET//CPP (25 $\mu$ ) のラミネート構成、18cm $\times$ 24cm $\times$ 2 の表面積のパウチに、100g のポテトチップを包装し、25℃、65% RH におけるシェルフライフ6ヵ月を予定し、6ヵ月間の酸素透過量を10ppm 以下に抑えようとする、ラミネートフィルムの酸素透過度は、0.24 (cc/m<sup>2</sup> $\cdot$ day) 以下でなければならない。

PET 蒸着フィルムを使用すれば、この目的を達するが、CPP 蒸着フィルムを使用すると、酸素透過度は30 (cc/m<sup>2</sup> $\cdot$ day) となり、10ppm の酸素は2日間で透過し、6ヵ月間にポテトチップスが吸収する酸素の量は、1,037ppm になってしまう。

(12) パッケージングされた食品が1年間に吸収する水蒸気(H<sub>2</sub>O)の量(%)の計算  
スナック、ポテトチップ、乾燥食品などは、約5%水分を吸湿することにより、商品価値が無くなる。パッケージングされた食品が1年間に吸収または放出する H<sub>2</sub>O (%) は次式により計算する。

同一包装材料のみを使用する場合、包装された食品が1年間に吸収する H<sub>2</sub>O (%) =

$$\frac{\text{H}_2\text{O 透過度 (g}\cdot\text{25.4}\mu\text{/m}^2\cdot\text{day)} \times \frac{A(\text{cm}^2)}{10,000} \times 365\text{day} \times 100}{\text{包装された食品の重量 (g)} \times \frac{\text{包材厚み}(\mu)}{25.4\mu}}$$

$$= \frac{93 \times \text{H}_2\text{O 透過度 (g}\cdot\text{25.4}\mu\text{/m}^2\cdot\text{day)} \times A(\text{cm}^2)}{\text{包装された食品の重量 (g)} \times \text{包材厚み}(\mu)}$$

例えば、5 cm $\times$ 10cm $\times$ 2 の表面積、20 $\mu$  厚みのフィルムパウチに、5 g の味付のりを包装し、25℃、65% RH におけるシェルフライフ6ヵ月を予定し、6ヵ月間の水蒸気透過量を5%以下に抑えようとする、水蒸気透過度、0.12 (g $\cdot$ 25.4 $\mu$ /m<sup>2</sup> $\cdot$ day) 以下のフィルムを使用しなければならない。現存する透明フィルムでは、このような低い水蒸気透過度のものは存在しない。故に乾燥剤を併用し、集積包装するか、蒸着フィルムで包装しなければならない。



ラミネートフィルムを使用する場合には、次式により計算する。

ラミネートフィルムに包装された食品が、1年間に吸収する酸素の量 (ppm) =

$$1,000,000 \times \frac{32(\text{g})}{24,450(\text{cc})} \times \text{ラミネートフィルムの } P_{O_2}(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}) \times \frac{A(\text{cm}^2)}{10,000} \times 0.2 \times 365 \text{ day}$$

包装された食品の重量(g)

$$= \frac{9.6 \times \text{ラミネートフィルムの } P_{O_2}(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}) \times A(\text{cm}^2)}{\text{包装された食品の重量(g)}}$$

例えば、PP (250 $\mu$ )//PVDC (25 $\mu$ )//PP (300 $\mu$ ) のシートの水蒸気透過度は、25 $^{\circ}\text{C}$ 、75% RH における水蒸気透過度を、無延伸 PP=12 (g $\cdot$ 25.4 $\mu$ /m $^2$ ·day)、PVDC=0.5 (g $\cdot$ 25.4 $\mu$ /m $^2$ ·day) とすると、

$$\text{ラミネートフィルムの } H_2O \text{ 透過度} = \frac{1}{12 \times \frac{25.4}{250}} + \frac{1}{0.5} + \frac{1}{12 \times \frac{25.4}{300}}$$

∴ ラミネートフィルムの  $H_2O$  透過度=0.26 (g/m $^2$ ·day) となる。

また、OPP (20 $\mu$ )//蒸着 PET (12 $\mu$ )//CPP (25 $\mu$ ) のラミネート構成、18cm $\times$ 24cm $\times$ 2 の表面積のパウチに、100g のポテトチップを包装し、25 $^{\circ}\text{C}$ 、65% RH における水蒸気吸収量を6ヵ月間で5%以下に抑えようとする、ラミネートフィルムの水蒸気透過度は、0.3 (g/m $^2$ ·day) 以下でなければならない。

### (13) 食品中の許容酸素濃度

表10に、25 $^{\circ}\text{C}$ 、65% RH において、1年間のシェルフライフを得るための、許容酸素濃度 (ppm) と水蒸気吸収または放出限界濃度 (%) を示す。これは、M. Salame と R. H. Foster とが発表した値をまとめたものである。水蒸気限界濃度 (%) は、実験によりある程度は正確な値が出せるが、 $O_2$  許容濃度 (ppm) は、推定値 (Estimated value) である。

表11に、日本における即席めんおよび菓子類(スナックフードを含む)の POV 規制値と、本国で考えられている限界値を示す。米国では、スナックフードの味覚が変化する酸素濃度(弱い照明下において)を5-16ppmと考えているが、この酸素の全量が食品と反応した場合の POV (酸素のミリ当量/食品 1 kg) は、0.3-1.0にすぎない。

これに対し、日本における規制値は、即席めんでは POV が30、菓子類で POV が50であるが、これは酸素濃度に換算すると480-800ppmであり、非常に大きい値となる。実際に官能検査を行うと、味覚に敏感な人は、5 ppm の酸素濃度、即ち POV=0.3を愛味として感じることができる。

### (14) ポテトチップの包装とシェルフライフ

ポテトチップなどの油脂含有スナックを含気包装した場合の袋内の酸素濃度を計算する。例えば、18 $\times$ 25cm の大きさの袋は、含気包装することにより、14 $\times$ 21 $\times$ 5 cm=1,470cm $^3$  の容積の空気が存在することになる。

中身のポテトチップの重量は92gであるが、比重を1と仮定すると、ポテトチップの占め



D6

【添付書類】

18  065

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39379

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/30	K A G	7167-4J		
B 3 2 B 27/06		7258-4F		
C 0 8 J 5/18		9267-4F		
		8927-4F		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 有 請求項の数 8 (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平3-222442

(22)出願日 平成3年(1991)8月8日

(71)出願人 591192720

佐々木化学薬品株式会社

京都府京都市山科区勸修寺西北出町10番地の1

(71)出願人 000237972

富田製薬株式会社

徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山65番地1

(72)発明者 繁田 勝巳

滋賀県大津市比叡平2丁目21-18

(72)発明者 磯島 英二

滋賀県甲賀郡甲西町北山台四丁目4-16

(72)発明者 林 裕修

徳島県徳島市南田宮1514

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

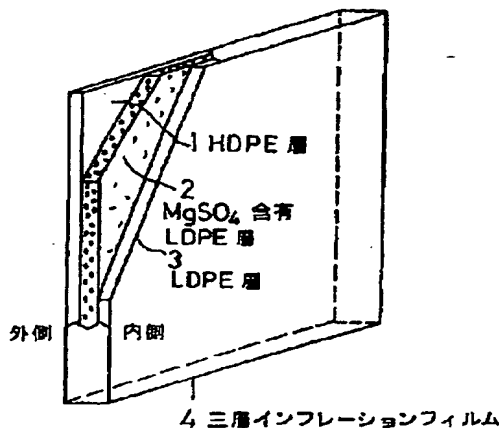
(6)

(54)【発明の名称】 調湿性組成物及び調湿性成形品

(57)【要約】

【目的】本発明は、湿度を一定湿度に保持することのできる調湿機能のある調湿性組成物及び調湿性成形品を提供することをその目的とする。

【構成】熱可塑性樹脂100重量部に対し、式 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (但し $0 \leq n \leq 3$ )で表され、かつ平均粒子径が $30\mu$ 以下である硫酸マグネシウムを5～400重量部配合してなる調湿性組成物及びこの組成物から得られるフィルム4等の調湿性成形品。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部に対し、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$  (但し $0 \leq n \leq 3$ ) で表され、かつ平均粒子径が $30 \mu m$ 以下である硫酸マグネシウムを5～400重量部配合してなる調湿性組成物。

【請求項2】 硫酸マグネシウムが、湿気を吸収すると、最初に6水塩を生成し、吸湿量の増加に従い6水塩のみが増加し、その間1～5水塩が生成せず、無水塩が僅かになって吸水率が43～48%になった時点で7水塩に変化するものである請求項1記載の調湿性組成物。

【請求項3】 発泡剤を含有する請求項1又は請求項2記載の発泡性調湿性組成物。

【請求項4】 請求項3記載の発泡性調湿性組成物から得られる発泡調湿性成形品。

【請求項5】 請求項1又は請求項2記載の調湿性組成物からなるフィルム状、シート状、袋状、ペレット状もしくは容器状の調湿性成形品。

【請求項6】 請求項1又は請求項2記載の調湿性組成物からなる調湿性積層材の少なくとも一種を積層した積層調湿性成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿度を一定湿度に保持し得る調湿機能のある調湿性組成物及びこの組成物から得られる調湿性成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、食品、医薬品、電子部品、精密機械等のあらゆる分野において吸湿に起因する酸化等による商品等の品質劣化を防ぐ目的で、シリカゲル、塩化カルシウム、生石灰、ゼオライト等の乾燥剤が使用されている。これらの乾燥剤は、粒状あるいは粉状の状態で、紙、不織布等によって包装されるか、もしくは、容器等に封入された状態で商品とともに包材へ投入されて用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来より乾燥剤として使用されているシリカゲル、ゼオライト、塩化カルシウム、生石灰等の乾燥剤はその物理的、化学的性質により乾燥力や吸湿力が強く、密封した容器及び袋等に入れると短期間にその内部の水分を取り、湿度0%になるまで限りなく内部の水分を取り続ける。これは、それぞれの乾燥剤が持つ化学的、物理的作用であり、外部に対して商品を密封するために用いられる包材などに入れて使用する場合、湿度を一定に保ち内容物に適度な湿度を保持させることができなかった。すなわち、従来の乾燥剤は湿度調節機能はなかった。

【0004】 本発明は、従来の乾燥剤では可能でなかった調湿機能を有し、湿度60～10%の範囲で任意の一定湿度に保持することができる調湿機能のある調湿性組成物及びこの組成物から得られる調湿性成形品を提供す

ることを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の目的を達成するために本発明者らが鋭意研究を重ねた結果完成したものであつて、熱可塑性樹脂に、特定の調湿剤の特定量を配合することにより、調湿性を有し、しかも吸湿力、飛散性、持続力、耐解性においても優れている調湿性組成物を提供することに成功したものである。

【0006】 すなわち、本発明の調湿性組成物は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$  (但し $0 \leq n \leq 3$ ) で表され、かつ平均粒子径が $30 \mu m$ 以下である硫酸マグネシウムを5～400重量部配合してなるものである。

【0007】 このように規定される硫酸マグネシウムは、湿気を吸収すると、最初に6水塩が生成し、吸湿量の増加に従い6水塩のみが増え、その間1～5水塩は生成せず、無水塩が僅かになった時点、すなわち、吸水率が43～48%の時に7水塩に変化する調湿剤である。

【0008】 本発明に使用される熱可塑性樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用できるが、例えばポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリカーボネート、ポリアミド(PA)、エチレン-酢酸ビニール共重合体(EVA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-メタアクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)等が挙げられ、これらのうちの一種又は二種以上を用いることができる。

【0009】 また、本発明において、熱可塑性樹脂とともに用いられる調湿剤としては、式 $MgSO_4 \cdot nH_2O$  (但し $0 \leq n \leq 3$ ) で表される硫酸マグネシウム、特に前記樹脂に対して卓越した分散性を有する硫酸マグネシウムが好ましい。3水和物をこえた硫酸マグネシウム水和物は樹脂とともに混練する時に、混練時の加温によって自己の持つ水和水を放出し、製造中の障害が生じ、有効な機能を発揮し得る調湿性組成物を得ることができず、また、この組成物からフィルム、シート、容器等の成形品を作製しようとしても、商品価値のある調湿性成形品を得ることができない。また、上記の調湿剤は平均粒子径 $30 \mu m$ 以下のものである。かかる平均粒子径の小さい硫酸マグネシウムは、比表面積の変動範囲が最大で $4.0 \sim 1.5 m^2/g$ であつてその変動が小さい。なお、必要に応じて、硫酸マグネシウムは異なつた粒子径のものを混練して用いてもよい。

【0010】 ここに、硫酸マグネシウムの平均粒子径が $30 \mu m$ を越した場合には、吸湿性組成物の吸湿速度が遅くなる。また、硫酸マグネシウムの比表面積の変動が大きくなり、調湿性組成物から成形品を作製した場合、吸湿に伴い成形品の膨脹、収縮、亀裂が発生し寸法安定性を保持することができず、実用的な成形品を得ること



ができなくなる。

【0011】本発明において、配合する原料の割合は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、調湿剤5〜400重量部であり、この範囲内において用途に応じて適宜選択される。調湿剤の割合が上記範囲の場合には、調湿剤の樹脂中での分散性がよく、高い調湿性、吸湿性、保水性、持続性を有し、しかも成形適性に優れたものとなり、本発明の目的とする調湿性組成物を得ることができる。

【0012】本発明の調湿性組成物においては、上記熱可塑性樹脂及び調湿剤のほかに、発泡剤を原料として添加することもできる。発泡剤としては、特に限定されず公知のものを広く使用することができ、例えばアゾイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、4,4'-オキシベンゼンスルホンヒドラジド等が挙げられる。発泡剤の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.2〜10重量部が好ましい。この発泡剤の添加された発泡性調湿性組成物から得られる発泡調湿性成形体は、軽量で、発泡体内部にまで吸湿効果が及ぶために更に高い吸湿力をもたらすものである。

【0013】このほかに、添加剤として公知の可塑剤、安定剤、滑剤、着色剤等を必要に応じ、本発明の目的を阻害しない程度に適宜加えてもよい。

【0014】また、本発明では本発明の調湿性組成物を成形することにより得られる調湿性成形品をも包含するものである。

【0015】本発明の調湿性組成物及びその成形品の製造方法としては、特に制限はなく、通常次のような方法で製造することができる。すなわち、前記の熱可塑性樹脂、調湿剤及び必要によりその他の添加剤を、ミキシングロール等の混練機、混練成形機等を用いて約100〜350℃の温度で約5〜40分間混練すれば調湿性組成物が得られ、さらに、この組成物を成形することにより調湿性成形品が得られる。

【0016】さらに、本発明の調湿性成形品には、調湿性組成物から得られる調湿性積層材の少なくとも一種を積層した積層調湿性成形品をも包含するものである。該調湿性積層材と積層される他の積層材としては、本発明の組成物の原料である前記の熱可塑性樹脂等の樹脂類、紙類、繊維類、金属類、各種塗料、各種接着剤等を用いることができる。なお、本発明の調湿性組成物から得られる調湿性積層材の少なくとも一種とは、組成の異なる本発明の調湿性組成物から得られる二種以上の積層材をも用いることができることを意味する。積層材の種類、量（厚み）、及び積層数は、本発明の目的を達成する限り限定されず広範に使用することができ、用途（要求）に応じ適宜選択される。

【0017】上記積層化の最も一般的な例は、上記調湿性積層材でラミネートされたフィルム、シートもしくはプレートである。この積層構成の場合の樹脂構成につい

ての具体例を次に列記するが、本発明はこれに限られることはない。

【0018】低密度ポリエチレン（LDPE）／中密度ポリエチレン（MDPE）

高密度ポリエチレン（HDPE）／LDPE／HDPE  
HDPE／LDPE／LDPE

HDPE／EMA／LDPE

HDPE／アイオノマー

PA／アイオノマー

PP／EVA／PP

PP／EVA／LDPE

PA／接着性PE／アイオノマー

PA／接着性PE／EVA

PA／接着性PE／HDPE

PA／接着性PE／直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）

PA／接着性LLDPE／LLDPE

PA／接着性PP／PP

LDPE／PA／EVA

EVA／PVDC／EVA

EVA／PVDC／アイオノマー

LDPE／接着性PE／PA

なお、上記積層例において、「接着性」とは接着剤による積層を意味する。また調湿剤は上記の樹脂層のいずれに含有されてもよいが、積層化の主たる目的が吸湿性包材の製造にあることから外層に含有させる必要はない。

さらにアルミニウム箔等を貼り合わせて外部からの水分、光等をほぼ完全に遮断することもできる。積層は、押出しラミネーション法、共押出しラミネーション法、多層射出成形法、接着法等により容易に行うことができ、結果として得られる積層体は、更に袋状または容器状に容易に加工することができる。このように、包材として、必要ならば外層に防水性の材質を、内層に水分浸透性の保護材を積層した本発明の積層調湿性成形品は、調湿及び吸湿効果、その寿命、耐久性、遮光性、帯電防止性、安全性、安定性が向上し、品質劣化防止の効果により一層優れ、しかも、あらゆる使用環境に対応し得るより機能的なものである。

【0019】本発明の調湿性組成物は、押出成形、共押出成形、射出成形、中空成形、押出コーティング成形、架橋発泡成形等の方法により、フィルム状、シート状、プレート状、袋状、ベレット状、容器状、積層体状等の形状に加工成形されて調湿性成形品となる。なお、ここに容器状とは、容器そのもののみならず、容器の蓋及び容器とその蓋との組合せをも意味する。

【0020】

【作用】本発明で用いる硫酸マグネシウムは、恒温条件で吸湿を出発していくと、水和段階が進むにつれて蒸気圧が上昇し、これに伴い環境の水蒸気分圧との差が小さくなり、したがって吸湿速度は低下していき、その結



果一定の湿度を保ち調湿機能を有する組成物とすることができる。

【0021】また、本発明で用いる硫酸マグネシウムは、湿気を吸収すると、最初に6水塩が生成し、吸湿量の増加に従い6水塩のみが増え、その間に1~5水塩の生成はなく、無水の硫酸マグネシウムが僅かになった時点、すなわち吸水率が43~48%の時に7水塩に変化する。この事実により、他の水和物形成性の塩を利用した乾燥剤と異なり、高吸湿時においても無水物が存在し、吸湿力を一定に保持し調湿機能のある組成物となる。

【0022】さらに、本発明で用いる硫酸マグネシウムは、それ自体がある一定の蒸気圧を示し、外界の水蒸気分圧と、自己の蒸気圧とが平衡となるところまで吸湿を行うことができる。上記の硫酸マグネシウムを樹脂に練り込んだ場合、樹脂と硫酸マグネシウムの複合体が一定の蒸気圧を示すようになる。この時の蒸気圧は、硫酸マグネシウム単体のものと異なり、練り込まれた樹脂の透過度によって影響を受け、樹脂によって異なった値となる。そうすると当然、平衡に至る点も異なったものとなり、吸湿できなくなる平衡湿度も異なったものとなり、したがって、保持すべき一定湿度を樹脂によって適宜調整することができる。

#### 【0023】

##### 【実施例】

##### 実施例1

エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA、密度0.942g/cm<sup>3</sup>)100重量部、無水硫酸マグネシウム(平均粒子径4.59μm、比表面積4.0~1.5m<sup>2</sup>/g)100重量部を混練押出成形機(池貝鉄工株式会社製PCM45二軸押出機)で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらにTダイ法により厚さ0.5mmのシートを作製した。比較のために、低密度ポリエチレン(密度0.921g/cm<sup>3</sup>)100重量部とゼオライト(平均粒子径8μm)50重量部とを同様にして混練し、射出成形機により厚さ2mmのプレートを作製した。同様に比較のために、低密度ポリエチレンとシリカゲル(粒度200~300メッシュ)とをゼオライトの場合と同様に混練し、射出成形機により厚さ2mmのプレートを作製した。

【0024】これらのシート及びプレートを試料とし、別々のガラス容器(容量0.9L)に詰め、室温でガラス容器内における吸湿率と時間との関係を測定し、その結果を図1に示した。

【0025】図1の結果から明らかなように、ゼオライト及びシリカゲルを用いた試料のときは、ガラス容器内の湿度は0%となってしまう、湿度を一定に保つことができず、調湿機能がないことがわかる。これに対して無水硫酸マグネシウムを用いた本発明の試料の場合には、湿度を19%に保つことができ、調湿機能を有するこ

とがわかる。

##### 実施例2

ポリアミド100重量部と無水硫酸マグネシウム(平均粒子径4.59μm、比表面積4.0~1.5m<sup>2</sup>/g)50重量部とを実施例1において使用した混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらに、Tダイ法により厚さ0.5mmのシートを作製した。同様の方法によりポリプロピレンと無水硫酸マグネシウムとから厚さ0.5mmのシートを作製した。前者及び後者のシート試料を別々のガラス容器(容量0.9L)に詰め、ガラス容器内の前者及び後者の試料の調湿力と回復力及び持続力を調べるために、25℃において一定時間(48時間)内のガラス容器内の密閉空間における吸湿の回復限度を連続して測定し、前者及び後者の試料についての結果をそれぞれ図2及び図3に示した。

【0026】図2及び図3から明らかなように、本発明の試料は何れも調湿力があり、回復力もあり、持続力を有することがわかる。また、熱可塑性樹脂の種類を変えることにより本発明においては任意の湿度に調湿し得ることが明らかである。

##### 実施例3

(A) 低密度ポリエチレン(密度0.921g/cm<sup>3</sup>)100重量部と実施例1において使用した無水硫酸マグネシウム50重量部とを実施例1において使用した混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらにインフレーション法により、無水硫酸マグネシウム33%を含有する低密度ポリエチレンフィルムを含む三層フィルムを作製した。この三層の内容は図4に示すように、外層の50μm厚さの高密度ポリエチレン層1と、中間層の硫酸マグネシウム33%含有、50μm厚さの低密度ポリエチレン層2と、内層の10μm厚さの低密度ポリエチレン層3とからなる、厚さ110μmの三層インフレーションフィルム4であつて、さらにこのフィルム4から袋(300×200×0.11mm)を作製した。

(B) 上記の無水硫酸マグネシウムを実施例1で使用したエチレン-メチルアクリレート共重合体に33%含有させて得られた、50μm厚さの、硫酸マグネシウム含有エチレン-メチルアクリレート共重合体層5を、中間層として用いた以外は、上記の(A)の場合と同様に三層インフレーションフィルムを作製し、その外層にポリエチレンテレフタレート(PET)層(厚さ12μm)6/AI層(厚さ9μm)7/LDPE層(厚さ15μm)8からなるAIコートフィルム層をラミネートして、厚さ146μmのAIコートラミネートフィルム9(図5)を作製し、さらにこのフィルム9から袋(300×200×0.146mm)を作製した。

(C) 外層のHDPE層1及び中間層の硫酸マグネシウム含有LDPE層2の厚さをそれぞれ20μm及び30



$\mu\text{m}$ とした以外は、(A)と同様にして三層インフレーションフィルムを作製し、その外層に、二軸延伸ポリプロピレンフィルムにポリ塩化ビニリデンをコーティングしたタイセル化学工業株式会社製のセネンKOP#20フィルム層(厚さ $20\mu\text{m}$ )10をラミネートして、厚さ $80\mu\text{m}$ のKOPコートラミネートフィルム11(図6)を作製し、さらに、このフィルム11から袋(300×200×0.08mm)を作製した。

【0027】上記の(A)、(B)及び(C)に示す袋内での吸湿繰り返しテストを $25^{\circ}\text{C}$ で行い、それぞれの調湿機能についての結果を図7、図8及び図9にそれぞれ示した。なお比較のために、比較用市販品、すなわち、(A)の袋に対しては市販の0.06mm厚さのポリ袋、(B)の袋に対しては市販のアルミコート袋及び(C)の袋に対しては市販の0.06mm厚さのポリ袋についても同様のテストを行い、その結果をもそれぞれ図7、図8及び図9に示した。

【0028】図7、図8及び図9に示す結果から明らかのように、吸湿繰り返しテストにおいて、上記の(A)、(B)及び(C)の何れの場合も、本発明品は一定の湿度を保持し調湿機能を示したが、比較用市販品は調湿機能を示さなかつた。

【0029】さらに、前記したように、練り込まれる樹脂を変化させることによって平衡湿度を変え調湿機能を制御し得ることがわかる。また、上記の(A)、

(B)、(C)の場合のように、硫酸マグネシウムの練り込まれた層の量や外層を変化させることによっても、調湿機能の多少の制御が可能である。

【0030】さらに、硫酸マグネシウムを、上記の(A)のように、低密度ポリエチレンに練り込んだものは、上記の(B)のように、エチレン-メチルアクリレート共重合体に練り込んだものに比べて、樹脂の透湿度が低いので、(A)のものは、(B)のものより平衡湿度が高くなっている。(B)のものは、練り込んだ樹脂がエチレン-メチルアクリレート共重合体という透湿度の高いものであるため、上記のように、(A)のものに比べ平衡湿度は低くなるが、(C)のもののように、

(A)と同じ樹脂に練り込んだものであつても、層構成の変化によって多少異なった平衡湿度となる。

【0031】このように、硫酸マグネシウムと樹脂の組合せを変えることによって、平衡湿度の異なる種々の調湿機能を持った調湿性フィルムを得ることができる。

#### 【0032】実施例4

実施例3において使用した低密度ポリエチレン100重量部と実施例1において使用した無水硫酸マグネシウム50重量部とを、実施例1において使用した混練押出成形機で混練したのち、ホットカットをしてペレットを作製し、また、実施例1において使用したエチレン-メチルアクリレート共重合体100重量部と実施例1において使用した無水硫酸マグネシウム100重量部とから同様

にペレットを作製した。この二種類のペレットから射出成形機(日精樹脂工業株式会社製PS-20E2VS E)を用いて500ml容量の広口容器の中蓋(直径9.2mm、厚さ1mm)の試料二種類を作製し、この両者の試料につきそれぞれの調湿機能を調べるために、 $25^{\circ}\text{C}$ において広口容器内の密閉空間における吸湿の繰り返しテストをおこない、その結果を図10にそれぞれ示した。なお比較のために、比較用一般品についても同様にテストをおこない、その結果をも図10に示した。

【0033】図10から明らかなように、本発明についての試料は調湿力があるが、比較のための一般品試料は全く調湿力がないことがわかる。

#### 実施例5

住友化学工業株式会社製低密度ポリエチレン(商品名: スミカセンF411-1、密度 $0.921\text{g}/\text{cm}^3$ )100重量部と市販の関東化学株式会社製硫酸マグネシウム(平均粒子径 $60\mu\text{m}$ 、比表面積 $0.3\sim 3.3\text{m}^2/\text{g}$ )50重量部とを実施例1において使用した混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらに、Tダイ法により厚さ0.5mmのシート(50mm×50mm×0.5mm)を作製した。別に、本発明で用いる無水硫酸マグネシウム(平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.1\sim 1.6\text{m}^2/\text{g}$ )を使用した以外は上記と同じようにして、厚さ0.5mmのシートを作り、上記のシートとともに湿度 $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度75%の雰囲気のもと吸湿試験をおこなった。その結果を図11に示した。

【0034】図11の結果から明らかなように、平均粒子径が大きく $30\mu\text{m}$ をこえた前者の市販硫酸マグネシウムを用いて作製したシートの場合、後者の平均粒子径が小さく $30\mu\text{m}$ 以下の本発明で使用する硫酸マグネシウムを用いて作製したシートに比べて吸湿速度が遅い。さらに、吸湿後、各シート表面について顕微鏡写真(倍率100倍)を撮影し、後者の本発明品シートについての写真を図12として、また前者の市販品シートについての写真を図13として示した。図12の本発明品シートの場合には吸湿前に比べ表面が変化していない。これに対して、粒子径が大きい市販硫酸マグネシウムは比表面積の変動が大きく、これを用いた図13の比較用シートの場合には吸湿後、硫酸マグネシウムが溶出し結晶化を起こしており、吸湿に伴い成形品の膨脹、収縮、亀裂が発生し、寸法安定性は保持できず実用的な成形品とはならなかつた。

【0035】本発明で使用する無水硫酸マグネシウムは、平均粒子径が $4\mu\text{m}$ と細かく、また粒子には微細なボアが形成され、成形品の安定性、吸湿に伴う膨脹、収縮、溶出、亀裂等が発生せず、良好な調湿機能を有するフィルム、シート、成形品を作製することができた。

#### 【0036】実施例6

エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン及び炭酸



カルシウムのそれぞれ同重量とアソイソブチロニトリル（発泡剤）の必要量を混合した上層用樹脂材料、ならびにエチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン及び実施例1で用いた無水硫酸マグネシウムのそれぞれ同重量と上記の発泡剤の必要量を混合した下層用樹脂材料を用いて、混練発泡成形機により、青色（上層）及び白色（下層）の二層（両層の厚さは等しい）よりなる、独立気泡構造の発泡二層品〔50mm×50mm×20mm（厚さ）〕の試料を得た。この試料につき、温度25℃、相対湿度75%及び温度25℃、相対湿度50%の両条件下、吸湿率をそれぞれ測定し、その結果を図14に示した。

【0037】図14から明らかなように、上記の発泡二層品は高い吸湿力を有していた。また、この発泡二層品は、低湿度の時には吸湿に長時間を要し、また高湿度の時には吸湿に短時間を要し、調湿機能を有していた。

#### 【0038】実施例7

実施例5で用いた低密度ポリエチレン100重量部、実施例1で用いた無水硫酸マグネシウム50重量部を、実施例1で用いた混練押出成形機で混練した後、ホットカットをしてペレットを作製し、さらにTダイ法により厚さ0.5mm（50mm×50mm×0.5mm）のシートを作製した。比較のために、上記の低密度ポリエチレン100重量部と硫酸マグネシウム5水和物（ $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ ）50重量部とから上記と同様にペレットを作製し、さらにTダイ法により上記と同様の厚さ0.5mmのシートを作製した。これらのシートを試料とし、温度25℃、相対湿度75%の条件下で吸湿試験をおこない、それぞれの吸湿率を測定し比較した結果を図15に示した。

【0039】図15の結果から、比較用の硫酸マグネシウム5水和物を含有したシート試料の場合には、本発明で用いる無水硫酸マグネシウムを含有したシート試料の場合にくらべて、吸湿速度が遅いことが明らかである。

【0040】硫酸マグネシウムのように、塩の無水物が水和物となることによって吸湿していくものは、塩の水和状態に応じて一定の蒸気圧を有する。この蒸気圧は、水和段階が進むにつれて上昇する傾向にある。当然、無水硫酸マグネシウムの蒸気圧は、5水和物の蒸気圧より低い値となる。この両者を相対湿度75%、25℃の環境下に置いたとき両者は速やかに吸湿を開始するが、両者の吸湿速度は、この環境の水蒸気分圧と各々自己の持つ蒸気圧との差によって決定される。この差が大きければ吸湿速度は速くなり、小さければ遅くなる。よって、吸湿状況は図15に示すようになり、前記したように、硫酸マグネシウム5水和物を含有したシート試料の場合には、無水硫酸マグネシウムを含有したシート試料の場合にくらべて、吸湿速度がおそくなる。

【0041】本発明で用いる無水硫酸マグネシウムの場合には、恒温条件下で吸湿を出発していくと、水和段階が

進むにつれて吸湿速度は蒸気圧の上昇に伴い低下していき、図15に示すような吸湿曲線を描き、一定の湿度を保ち調湿機能を有していることがわかる。

【0042】比較用の硫酸マグネシウム5水和物は樹脂とともに混練押出成形機で混練を行う時に、混練押出成形機内にて加温されると自己の持つ水和水を放出し、製造中の障害が生じ、有効な機能を発揮し得る調湿性組成物を得ることができず、また、この組成物からフィルム、シート、容器等の成形品を作製しようとしても、商品価値のある調湿性成形品を得ることができなかった。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の調湿性組成物及び調湿性成形品は以下のような効果を奏する。

【0044】1）密封した容器、袋等の内部の湿度を一定に保ち内容物を適度な湿度に保持する機能、すなわち調湿機能を有し、湿度60%～100%の範囲で任意の一定湿度に保持する。

【0045】2）安定した調湿力、保水力を有し、しかも腐食性、飛散性、吸湿液化現象による液化漏洩もしくは水滴の発生などを生じないために調湿剤として優れた安定性及び使用上の安全性を有している。よって、商品の酸化等による品質劣化を効果的に防止する。

【0046】3）使用時に、従来の乾燥剤のように包装する必要がなく、また袋状、容器状などの形状の包材として成形されたものは、包材自体が調湿剤として働き、上記と同様の調湿効果を発揮するので極めて合理的に働く。

【0047】4）吸湿効果が長時間持続する。

【0048】5）製造及び加工が容易で、優れた工業生産性を有する。

【0049】6）遮光性、帯電防止性を具備する。

【0050】7）発泡体として得られる発泡調湿性成形品は、軽量で発泡体内部にまで吸湿効果が及ぶためにさらに高い吸湿力をもたらす。

【0051】以上のような効果を奏する本発明の調湿性組成物及び成形品は、食品、医薬品、化粧品、嗜好品、精密機械、機械部品等幅広い分野での品質保護のための優れた調湿剤として使用できるものであつて、画期的なものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で得られたシート試料と比較用プレート試料との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図2】本発明の実施例2で得られたシート試料の調湿機能を示す曲線図。

【図3】本発明の実施例2で得られた他のシート試料の調湿機能を示す曲線図。

【図4】本発明の実施例3で得られた三層インフレーションフィルムの層構成を示す説明図。

【図5】本発明の実施例3で得られたA1コートラミネートフィルムの層構成を示す説明図。



【図6】本発明の実施例3で得られたKOPコートラミネートフィルムの層構成を示す説明図。

【図7】図4に示すフィルムより作製した本発明品の袋と比較用市販品の袋との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図8】図5に示すフィルムより作製した本発明品の袋と比較用市販品の袋との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図9】図6に示すフィルムより作製した本発明品の袋と比較用市販品の袋との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図10】本発明の実施例4で得られた広口容器の中蓋二試料と比較用一般品との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図11】本発明の実施例5で得られたシート試料と市販の硫酸マグネシウムを用いて作製した比較用シート試料との調湿機能を比較して示す曲線図。

【図12】本発明の実施例5で得られたシート試料につ\*

\*いて吸湿後の表面の結晶構造を示す顕微鏡写真図。

【図13】本発明の実施例5に示される比較用シート試料について吸湿後の表面の結晶構造を示す顕微鏡写真図。

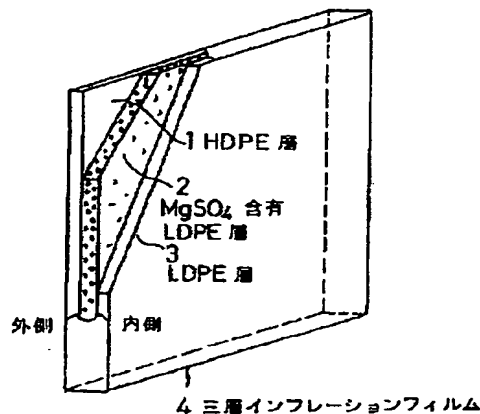
【図14】本発明の実施例6で得られた発泡二層品試料についての吸湿試験結果を示す曲線図。

【図15】本発明の実施例7で得られた無水硫酸マグネシウム含有ポリエチレンシート試料と比較用の硫酸マグネシウム5水和物含有ポリエチレンシート試料との吸湿速度を比較して示す曲線図。

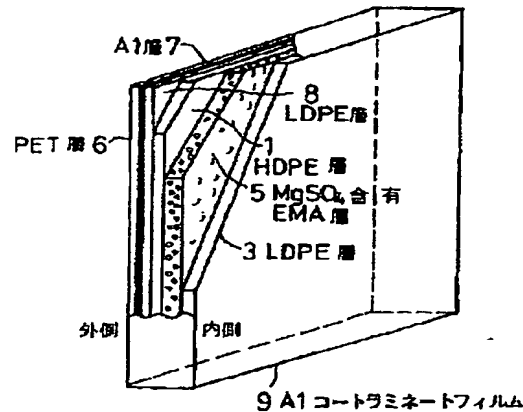
【符号の説明】

1…HDPE層、2…硫酸マグネシウム含有LDPE層、3、8…LDPE層、4…三層インフレーションフィルム、5…硫酸マグネシウム含有EMA層、6…PET層、7…A1層、9…A1コートラミネートフィルム、10…KOP層、11…KOPコートラミネートフィルム。

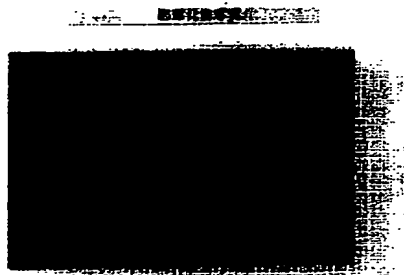
【図4】



【図5】

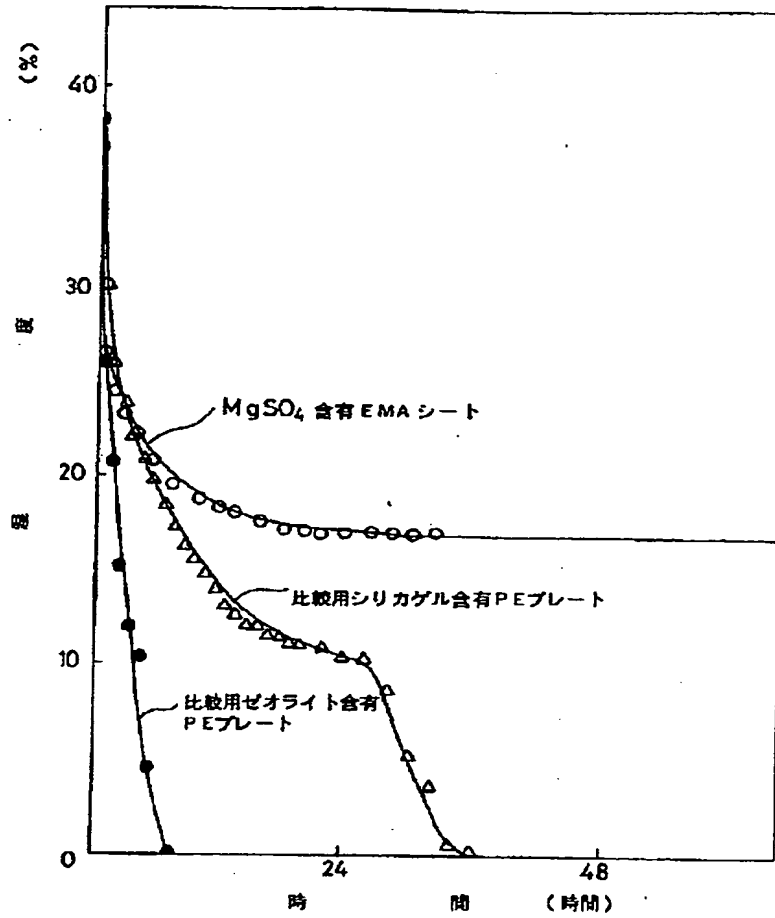


【図12】



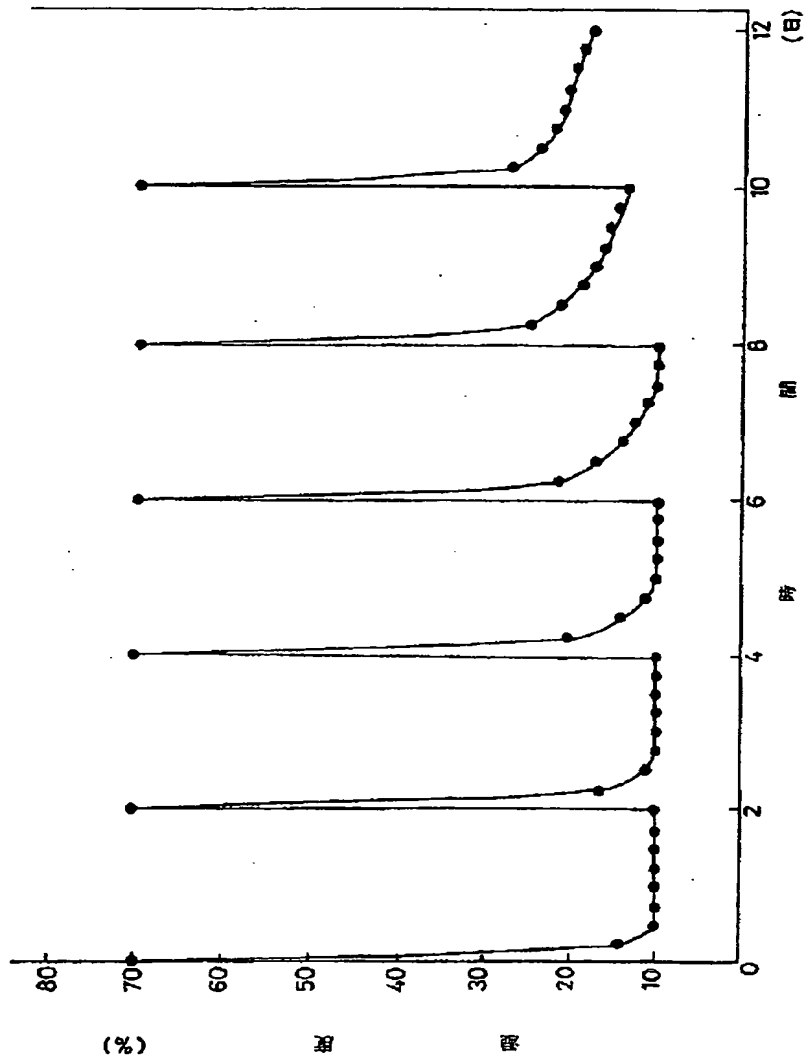


【図1】



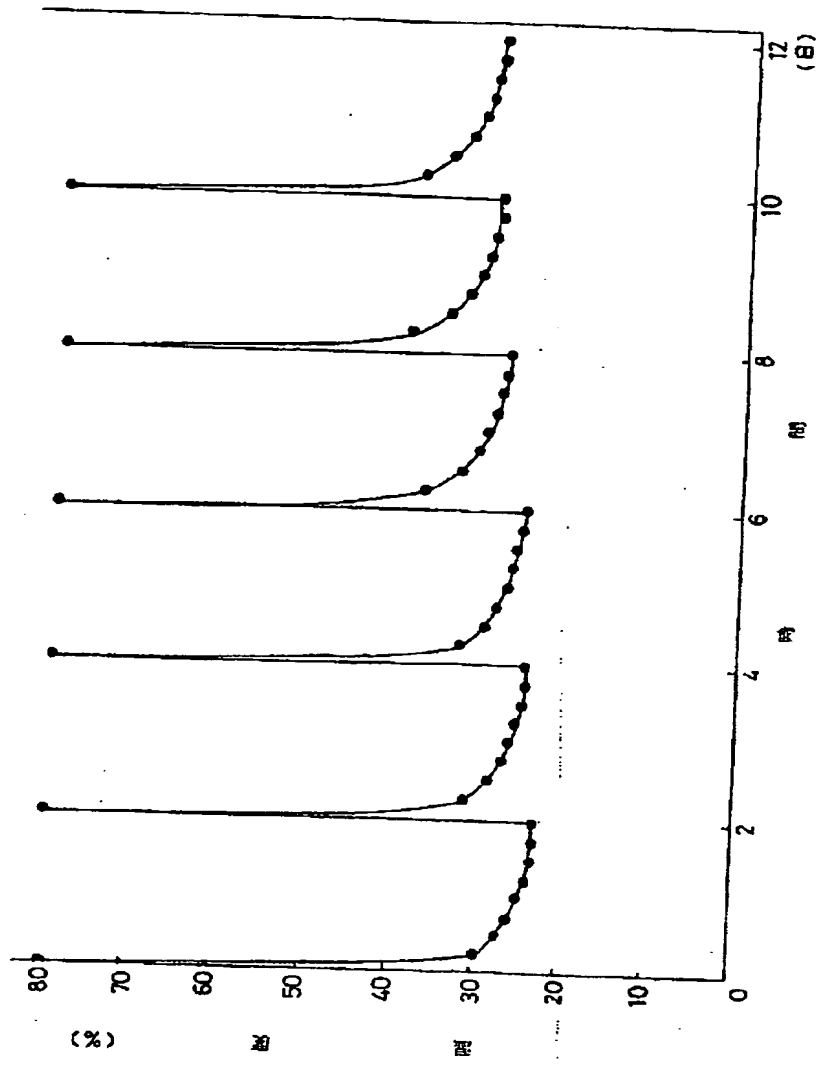


【図2】



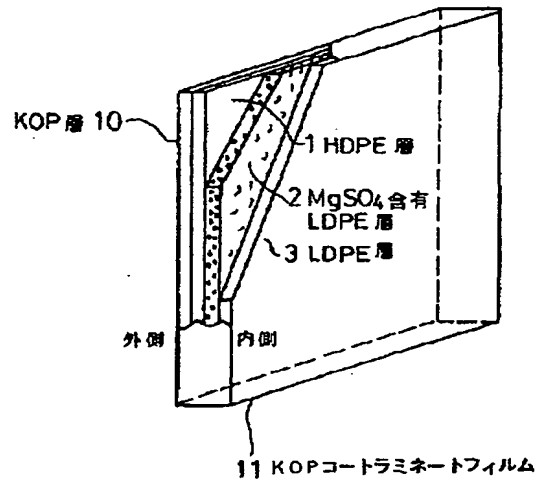


【図3】

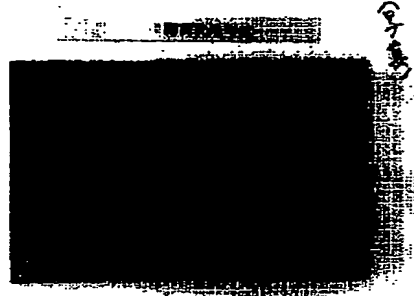




【図6】

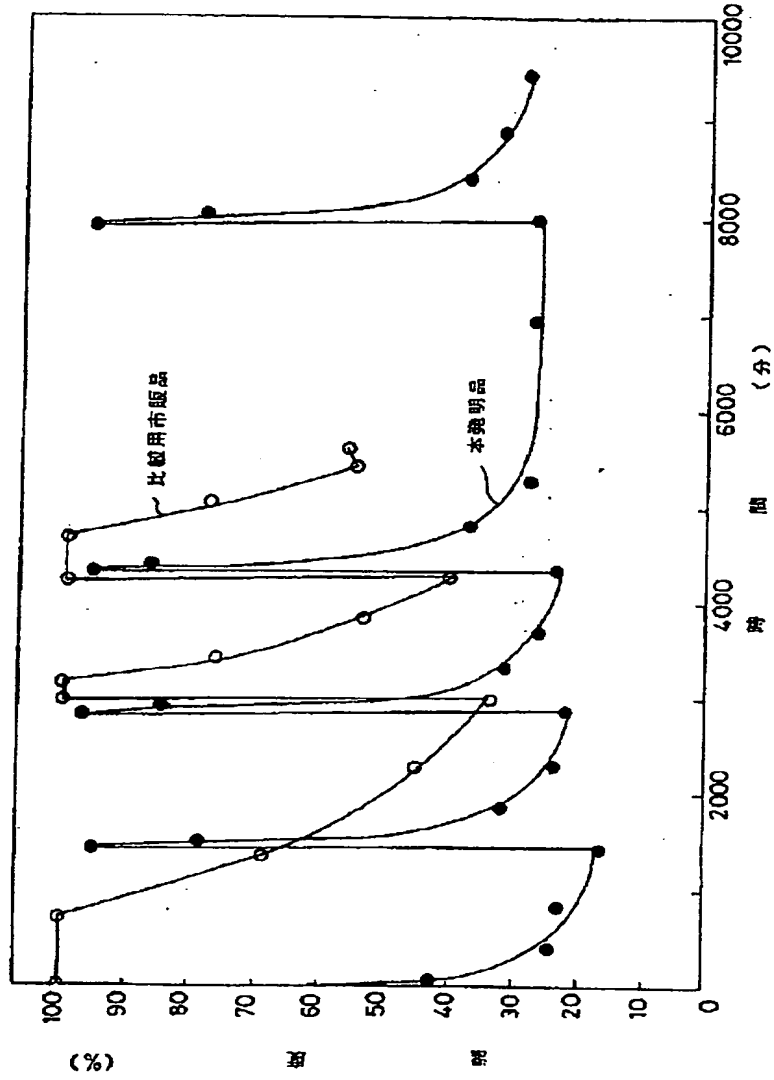


【図13】



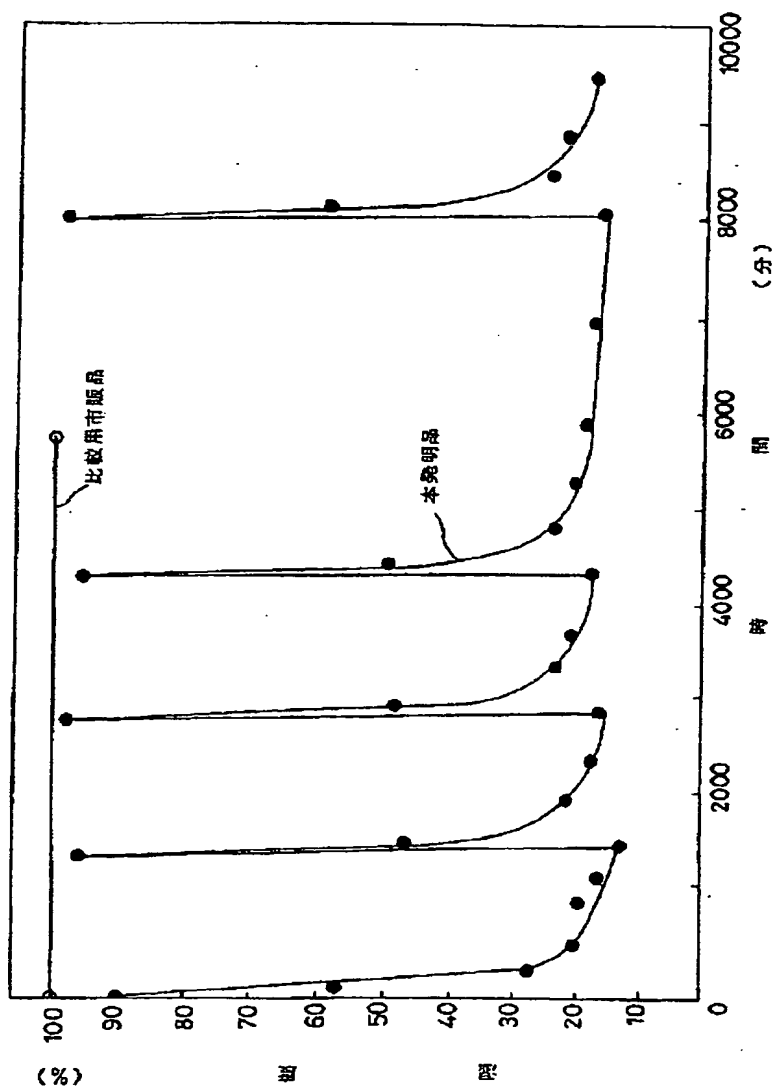


【図7】



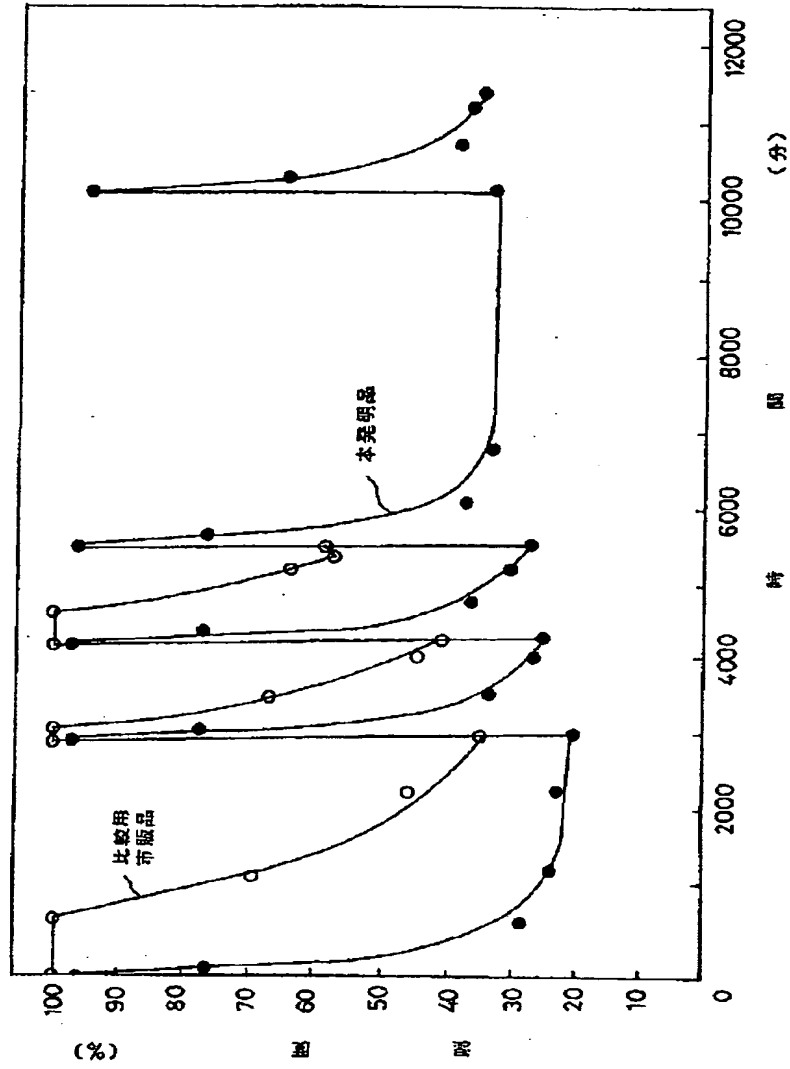


【図8】



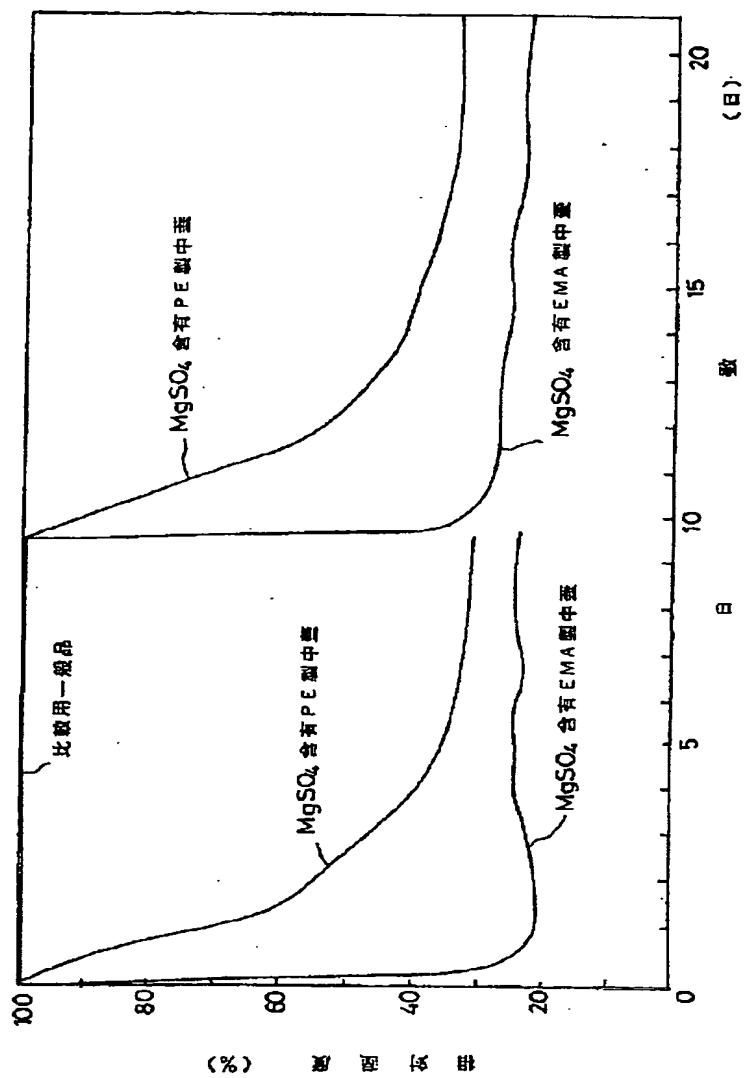


【図9】



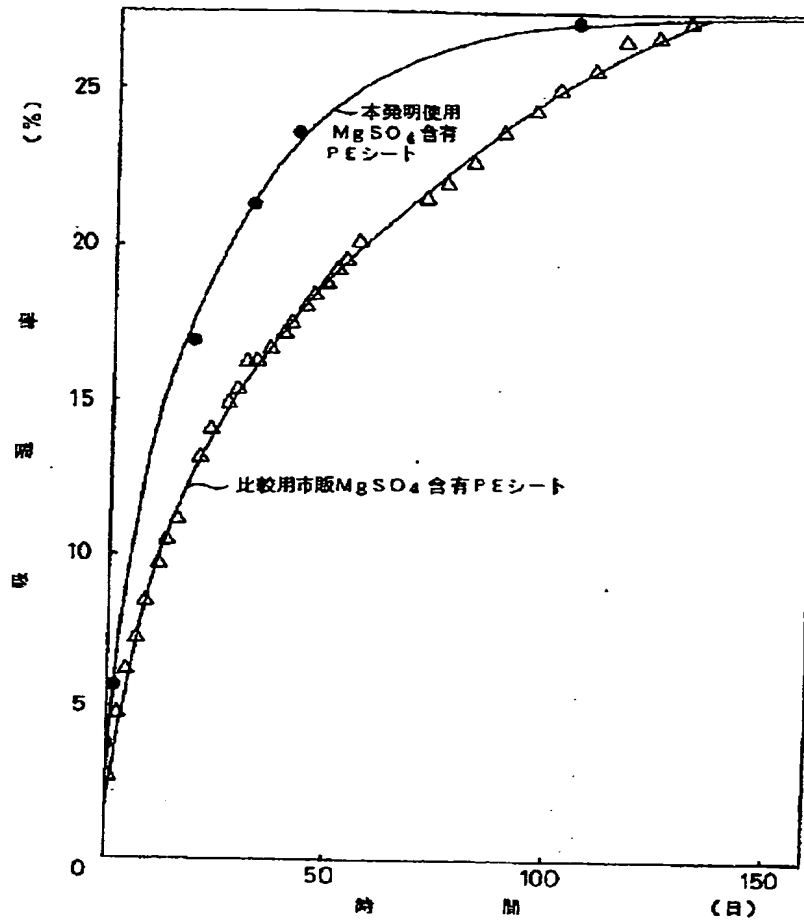


【図10】



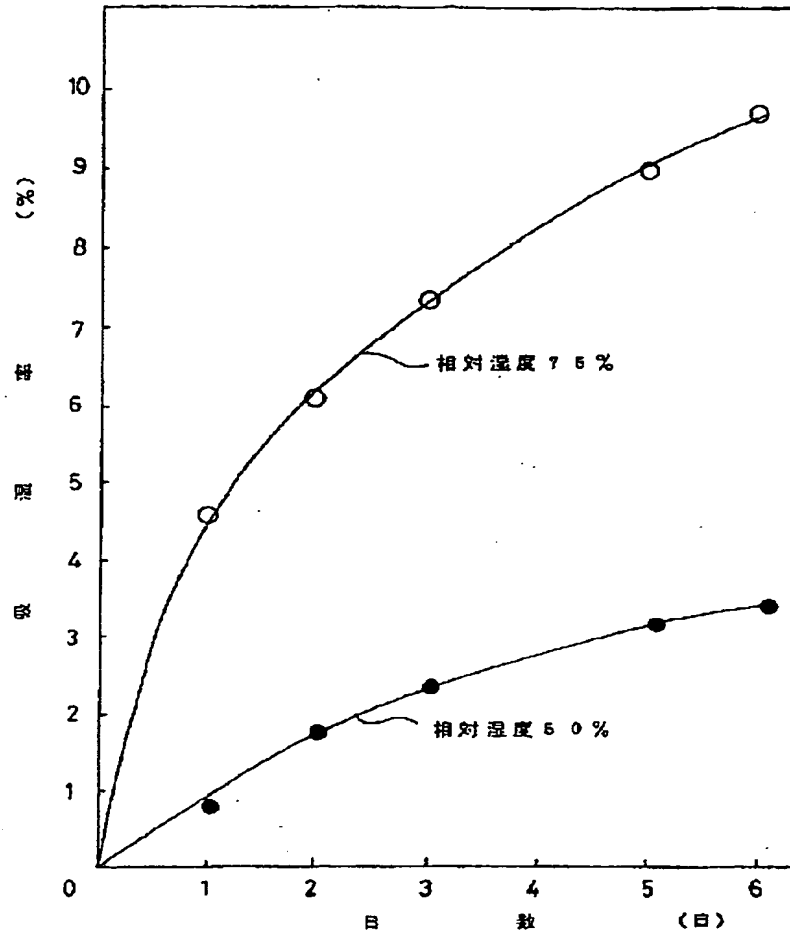


【図11】



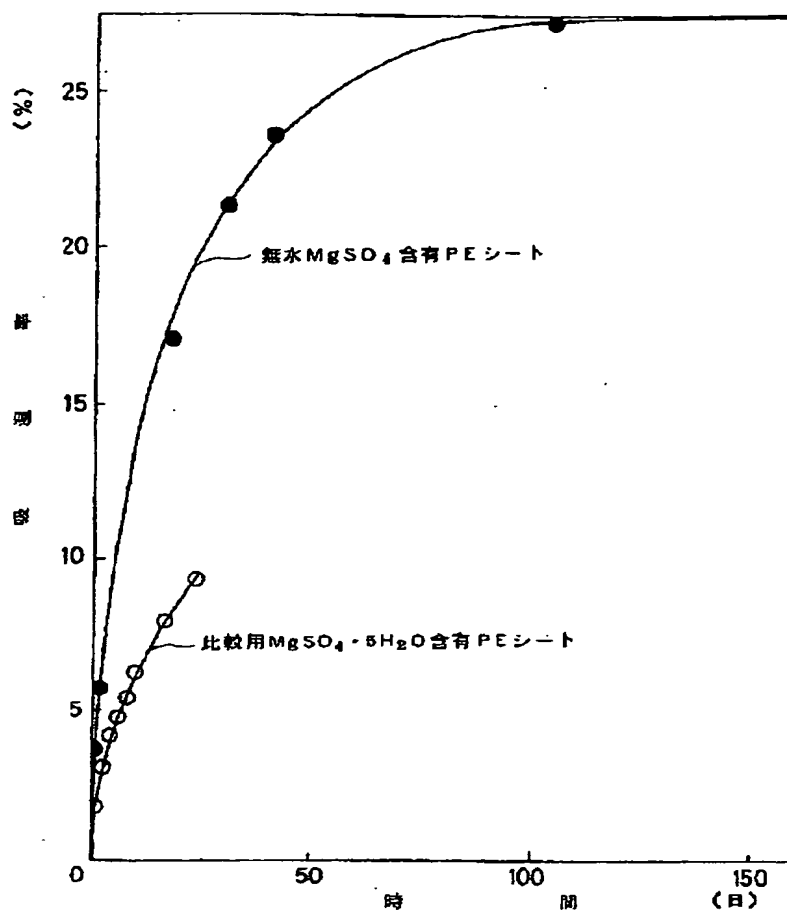


【図14】





【図15】





D7

【添付書類】

4 065

# 化学大辞典

化学大辞典編集委員会編

(7)

9

ENCYCLOPAEDIA  
CHIMICA

ミムメモヤユヨ  
ラリルレロワ



共立出版株式会社



シリコイルとによ  
云子外輪部に起こ  
ゆし、回転開始後  
支持部分(スポー  
は気と回転磁場の  
する、多くの場合  
由は得分散回転か  
変にする。

(古賀正三)

ing 曲 Pfannen]  
金属物を選別し磁  
石を以て砂状に  
水を加えて振り  
篩ふる。これによ  
りを知る事がで

(長沢俊之助)

結晶 [英 curved  
:all, Wendecri-  
用いられる結晶。  
色化(モノクロム  
と得るため結晶片  
目に用いることが  
多曲結晶という。

「ショウ」が最もよ  
(山田良一)

反応 [英 Wanklyn  
saktion] → シ

反応 [英 Wange-  
robe] ナルコ  
コチ( 0.01g を  
と 1% ショ糖液 1  
ml 加熱すると、緑  
褐色。カザキン  
成分後には汚色

(加藤好雄)

ラ — の — 球  
ulb 曲 Van der  
ワ一種で特に外部  
と取扱に便利な  
カリ球 (坂本秀雄)

oo extract 曲  
モ科 Eucalyptus  
)の樹皮および材  
の南西部に産す  
21(樹皮), 8~13  
分, オートクレー  
ス成分: タンニン  
0, 不溶解物 1.5  
キス(粉末状)はタ  
ンニロガロールタン  
ニールを含む。用途  
(中塚友一)

# 化学大辞典 9

縮刷版

© 1964

1962年 7月 31日 初版第1刷発行  
1964年 3月 15日 縮刷版第1刷発行  
1997年 9月 20日 縮刷版第36刷発行

編 集 者 化学大辞典編集委員会  
発 行 者 南 條 光 章  
印 刷 者 杉 本 幹 夫  
発 行 所 共 立 出 版 株 式 会 社

東京都文京区小日向4丁目6番19号  
電 話 東京(3947) 2 5 1 1 (代表)  
郵便口座 00110-2-57035 番 郵便番号 112

本文用紙 本 州 製 紙 株 式 会 社  
表紙クロス 東 洋 ク ロ ス 株 式 会 社

本文平版印刷 新 日 本 印 刷 株 式 会 社  
原 色 版 新 日 本 印 刷 株 式 会 社  
扉 印 刷 武 石 印 刷 株 式 会 社  
製 版 大 森 製 版 所  
製 本 中 條 製 本 工 場  
製 函 第 二 高 田 紙 器

PRINTED IN JAPAN 複製転載を禁ず NDC 430.3

社団法人  
自然科学書協会  
会 員



ISBN 4-320-04023 6



上で乾燥すると無  
溶液を水浴上で蒸  
は八水塩。0°では  
を長く放置すれば  
無水塩：淡黄色。  
0g/100ml; 80°。  
も系。八水塩：最  
82。水に可溶：熱  
に変わる(450°)。  
ある。(安田村治)

リウウム 硫酸  
odmium sulfate  
at] (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・  
成分硫酸塩の混合  
られる。性質 d  
安定。170°で結晶  
(安田村治)

リウム 硫酸——  
sulfate [Kali-  
SO<sub>4</sub>・Pr<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]  
の混合水溶液から  
d<sup>20</sup> 3.275。水に  
(安田村治)

—— [brucine  
(C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]  
れている。無色針  
に易溶：エタ  
：ベンゼンに不溶。  
イ光を発する。用  
ズ(Ⅱ) または鉄  
とし(Ⅲ)用いられ  
トウ赤色を呈する。  
(永島 啓)

硫酸—— [plu-  
msulfat] [1]  
lutionium(Ⅲ) sul-  
at] Pu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・  
後塩を 0.1M 硫酸  
[和させて 18 時間  
するが、この沈殿  
ことによって溶解  
[える(約 50 vol%)  
]、のちに紫色に変  
い、乾燥させると、  
。性質 スミレ色  
得られる無水塩は  
。水に易溶：エタ

N) [plutonium  
n(Ⅳ)-sulfat]  
塩が知られてい  
んだプルトニウム  
得る。性質 無水  
。ある。明るいビ

タの固体。うすい無機酸に可溶。

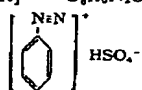
[3] オキシ硫酸プルトニウム、塩基性硫酸  
プルトニウム [plutonium oxysulfate, basic  
plutonium sulfate ⅢPlutoniumoxysulfat]  
Pu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・八水塩(?) 製法 0.4M 硫酸  
ナトリウム、0.07M 硫酸、メタノール 23 vol  
%の硫酸プルトニウム(Ⅳ)溶液から沈殿として  
得られる。沈殿は 33% メタノールで 3 回、無  
水メタノールで 1 回洗ひ、空气中で乾燥する。  
性質 灰緑色の固体。8M 硝酸には易溶。希硝  
酸になると溶解速度がおそくなる。(馬淵久夫)

リウさんベリリウム 硫酸—— [beryl-  
lium sulfate ⅢBerylliumsulfat] BeSO<sub>4</sub>・  
=105.08。無水塩と四水塩が確認されている。  
製法 1) 酸化ベリリウムまたは水酸化ベリリ  
ウムを希硫酸に溶かした溶液を濃縮すると四水  
塩が得られる。2) 無水塩は四水塩を 200° 以上  
で脱水するか、または酸化ベリリウムを濃硫酸  
に溶かし過剰の酸を蒸発させると得られる。性  
質 無水塩：白色の固体。d<sup>20</sup> 2.443。550° 以上  
で分解し酸化ベリリウムを生ずる。四水塩：結  
色。正方晶系の結晶。d<sup>20</sup> 1.713。α 1.4720。  
水に易溶。溶解度 水 30°, 105.5g/100g; エタ  
ノール、アセトンに不溶。-16° 以下で五水  
塩が、100° 付近で二水塩が存在するという報  
告もある。硫酸ベリリウムの水溶液は加水分解  
のため強い酸性を呈し、更に多くの酸化ベリリ  
ウムを溶かす。この溶液を蒸発すると、一般に  
BeSO<sub>4</sub>・xBeO・yH<sub>2</sub>O の組成をもった種々の塩基  
性塩が得られる。これらは溶液中で [Be(OBe)<sub>2</sub>]  
(OH)<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O<sup>+</sup> イオンを形成していると考えられ  
ている。また硫酸ベリリウムの水溶液にアルカ  
リ硫酸塩を加えるとジスルファートベリリウム酸  
塩(たとえば K<sub>2</sub>[Be(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O])が得られる。  
(野川誠之助)

リウさんベリリウム アンモニウム 硫酸  
—— [ammonium beryllium sulfate Ⅲ  
Ammoniumberylliumsulfat] (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Be(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・  
→ ジスルファートベリリウム酸塩

リウさんベリリウムカリウム 硫酸——  
[potassium beryllium sulfate ⅢKalium-  
berylliumsulfat] K<sub>2</sub>Be(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → ジスル  
ファートベリリウム酸塩

リウさんベンゼンジアゾニウム 硫酸——  
ベンゼンジアゾニウムスルファート、硫酸ジフ  
ゾベンゼン [benzenediazonium sulfate,  
diazobenzene sulfate ⅢBenzoldiazoniumsul-  
fat, Diazobenzolsulfat, Phenylidiazoniumsul-  
fat] C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S=202。製法 1) アニリン  
に過剰の硫酸を加え、0~  
5° で亜硝酸ナトリウムを作  
用させる。2) 過剰の硫酸  
の存在下で硫酸アニリンの  
エタノール溶液に亜硝酸アミルを作用させる。



性質 無色柱状晶。水に可溶：エーテルに不  
溶。約 100° に熱すると爆発する。水溶液中で  
は強く解離している。水と暖めるとフェノール  
を生ずる。エタノールと暖めるとベンゼンにな  
る。  
(本山 昂)

リウさんホスホニウム 硫酸—— [phos-  
phonium sulfate ⅢPhosphoniumsulfat]  
(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=166.08。製法 硫酸を -20~  
-25° に冷却しながらホスフィンを通じて得ら  
れるシロップ状の液体から分離する。性質 白  
色結晶。著しい潮解性を示す。常温で空気にさら  
すと、リンは酸化されてリン酸、亜リン酸、  
次亜リン酸となり、硫酸は還元されて亜硫酸、  
イオウと少量の硫化水素などになる。常温で水  
に投入すると音を発して溶けて水素化リンを生  
成するが、硫酸は還元されない。(shim 啓)

リウさんホルミウム 硫酸—— [holm-  
mium sulfate ⅢHolmiumsulfat] Ho<sub>2</sub>  
(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>=618.08。製法 酸化ホルミウムの硫酸  
溶液を蒸発濃縮すると八水塩が晶出する。性質  
黄色。d<sup>20</sup> 3.149。溶解度 水 20°, 8.181g/100  
ml; 40°, 4.52g/100 ml。  
(安田村治)

リウさんマグネシウム 硫酸—— [mag-  
nesium sulfate ⅢMagnesiumsulfat]  
MgSO<sub>4</sub>=120.39。無水塩のほかに一、二、四、  
五、六、七および十二水塩が知られている。特  
通硫酸マグネシウムとよぶのは七水塩で、シャ  
リ塩またはエプソム塩ともいい、俗に硫黄と  
もいう。存在 天然にはドイツの Staßfurt の  
岩塩層の中に一水塩がキーゼル石として存在  
し、またカイナイト KCl・MgSO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O、ラン  
グバイン石 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・2MgSO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O、ナ  
SO<sub>4</sub>・MgSO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O、ファントホッフアイト 3Na<sub>2</sub>  
SO<sub>4</sub>・MgSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O、ピクロメル石 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・MgSO<sub>4</sub>・  
6H<sub>2</sub>O、ボリヘル石 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・MgSO<sub>4</sub>・2CaSO<sub>4</sub>・  
2H<sub>2</sub>O などの複塩として産出する。製法 1)  
工業的には海水またはカリ工業から副生する。  
ドイツではカリウム塩採取の際結晶するキーゼ  
ル石を熱水に溶解し、溶液を静置冷却して七水  
塩を晶出させている。2) 酸化マグネシウムま  
たはヒドロキシ硫酸マグネシウムを硫酸に溶  
解したのち、微量に存在する重金属不純物を除  
くためにマグネシウム塩をやや過剰に加え加熱  
ろ過する。母液を更に濃縮して空冷すると七水  
塩が結晶する。これをろ過、分離して自然乾燥  
する。3) 無水塩は含水塩を赤熱脱水して得ら  
れる。性質 無水塩：白色の結晶性粉末。d  
2.66。融点 1185°。融点付近では分解し、酸素、  
二酸化イオウ、三酸化イオウを遊離して酸化マ  
グネシウムを残す。また炭素とともに加熱する  
と 750° 付近から二酸化イオウ、一酸化炭素を  
放って酸化マグネシウムを生ずる。溶解度 水  
0°, 26.9g/100g; 100°, 68.3g/100g; メタノ  
ール 25°, 0.224g/100g; エタノール 27°。



0.023 g/100 g. 飽和水溶液から  $-3.9 \sim -1.8^\circ$  では二水塩が、 $1.8 \sim 48.1^\circ$  では七水塩(斜方晶系)が、 $48.1 \sim 67.5^\circ$  では六水塩(単斜晶系)が、 $67.5^\circ$  以上では一水塩(単斜晶系)が析出する。  
二、四、五水塩は不安定である。過飽和水溶液に硫酸銅藍の結晶核を入れると正方晶系の六水塩が結晶するが、不安定で放置すると通常の単斜晶系のものに変化する。一水塩: 純粋なキーゼル石は無色単斜晶系の結晶。d 2.57, カタサ 3.8. 溶解度(無水塩) 水  $67.5^\circ$ , 56.6 g/100 g;  $150^\circ$ , 23.9 g/100 g. 少量の硫酸を加えて  $800 \sim 900^\circ$  に熱すると完全な無水塩を生ずる。  
七水塩: 一般に硫マ、硫マ、硫苦、シャリ塩、エプソム塩などと称する。無機薬品や医薬品で硫酸マグネシウムとよんでいるものはこれである。無色斜方晶系の四角柱状晶。d 1.68, n 1.4554. 乾燥空気中で風解し、 $67.5^\circ$  以上では結晶水に溶解する。2価の鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛の硫酸塩と同形である。溶解度 水  $0^\circ$ , 72.4 g/100 g;  $40^\circ$ , 178 g/100 g; エタノールに可溶。用途 紙の充テン剤、絹の増量剤、耐火織物の製造、媒染剤、医薬として用いられる。(6) 収収の医薬品:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . ジャク熱するとき  $\text{MgSO}_4$  として 99.5% 以上含有。塩下剤として内服。用量: 1回 8 g, 1日 15 g. 鎮けい、鎮痛、麻酔の目的では注射剤として普通1回 1 g を用いる。(宮川誠之助)

リウさんマグネシウムアンモニウム 硫酸 — [Ammonium magnesium sulfate Ammoniummagnesiumsulfat]  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 = 252.53$ . 六水塩が知られている。製法 1) 成分塩の濃厚溶液を混合すると結晶状粉末として沈殿する。2) 硫酸マグネシウムの希硫酸溶液にアンモニアを通ずると結晶が析出する。性質 六水塩: 無色、単斜晶系の結晶。d 1.155,  $100^\circ$  で5分子の結晶水を失い、 $132^\circ$  で無水塩となる。更に高温では融解して分解する。溶解度(無水塩) 水  $0^\circ$ , 9.0 g/100 g;  $75^\circ$ , 45.8 g/100 g. (宮川誠之助)

リウさんマグネシウムカリウム 硫酸 — [Potassium magnesium sulfate Kaliummagnesiumsulfat] 3種類の塩が知られ、それぞれ天然に見いだされている。[1]  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . ビクロメル石 製法 組成塩の等モル水溶液から低温で結晶する。晶出安定温度範囲は  $-5.1 \sim -47.5^\circ$ . 性質 無色、単斜晶系の結晶。a : b : c = 0.7413 : 1 : 0.4993,  $\beta$   $104^\circ 48'$ , d 2.15, n 1.462. カタサ 2~2.5. 水に可溶。

[2]  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . レオナイト 製法 組成塩の等モル水溶液から高温で結晶する。晶出安定温度範囲  $41 \sim 89^\circ$ . 性質 単斜晶系。a : b : c = 1.03815 : 1 : 1.23349,  $\beta$   $84^\circ 50'$ . 天然産のものは淡黄または赤色。水に可溶。

[3]  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ . ラングバイン石 製

法 無水の組成塩を融解して得られる。あるいは組成塩の当量水溶液から高温において結晶が析出する。晶出安定温度は  $60^\circ$  以上。性質 等軸晶系の結晶。融点  $927^\circ$ . d 2.829, n 1.5329 水に可溶。(宮川誠之助)

リウさんマグネシウムカルシウムカリウム 硫酸 — [Potassium calcium magnesium sulfate Kaliumcalciummagnesiumsulfat] 次の2種が知られている。[1]  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 = 566.94$ . 二水塩が知られている。天然にはボリハル石としてドイツの Staßfurt 岩塩層から産出する。製法 成分の硫酸塩混合水溶液から結晶するが、その生成条件は狭く限られている。性質 無色斜方晶系の結晶。d 2.769. カタサ 2.5~3. 加熱すると融解するが再び冷却すると無定形粉末となる。冷水に難溶。熱水にはカリウムとマグネシウムの硫酸塩が溶出し、硫酸カルシウムの二水塩が残る。

[2]  $\text{K}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3 = 839.24$ . 二水塩が知られている。天然には krugite として Staßfurt 岩塩層より産出する。性質 d 2.801. カタサ 3.5. 冷水で処理すると硫酸マグネシウムが溶出して  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の固体を残す。熱水にはマグネシウムおよびカリウムの硫酸塩が溶出し、硫酸カルシウムの二水塩が固体として残る。(宮川誠之助)

リウさんマグネシウムセシウム 硫酸 — [Cesium magnesium sulfate Cesiummagnesiumsulfat]  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 = 482.27$ . 六水塩が最も普通に知られている。製法 硫酸セシウムと硫酸マグネシウムを含む溶液を蒸発して得られる。性質 六水塩: 無色、単斜晶系。a : b : c = 0.7279 : 1 : 0.4946,  $\beta$   $107^\circ 6'$ , d 2.67, n<sub>D</sub> 1.4857, n<sub>B</sub> 1.4858, n<sub>F</sub> 1.4916. 蒸気圧 18.9 mm/30°, 69 mm/53.2°. (石森達二郎)

リウさんマグネシウムタリウム(I) 硫酸 — [Thallium(I) magnesium sulfate Thallium(I)-magnesiumsulfat]  $\text{Tl}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 = 625.23$ . 製法 硫酸タリウム(I)および過剰の硫酸マグネシウムを含む水溶液から複塩として結晶するものは六水塩であって、これを五酸化二リンデシケター中で乾燥すれば無水塩が得られる。性質 六水塩は硫酸マグネシウムカリウムのそれに対応するのでタリウムシエーニットともよばれる。単斜晶系に属する柱状晶。格子定数 a 9.22, b 12.42, c 6.185 Å,  $\alpha$   $106^\circ 30'$ . 複塩としては不安定で、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の状態は複雑である。水に溶けては各成分イオンの性質を示す。(斎藤一夫)

リウさんマグネシウムナトリウム 硫酸 — [Sodium magnesium sulfate Natriummagnesiumsulfat] 組成の異なる3種類の塩が知られ、それぞれ天然に見いだされている。[1]  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . プレ

ード石。一硫酸マグネシウム溶液から25%。性質 無色。d 1.488. カタ

[2]  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . オーストリア成塩の等モル性質 無色、淡黄色。d 2.82.

[3]  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ . イト。ドイツで製法で品出する。3. 水に易溶。

リウさん Rubidiummag = 387.41. 6製法 硫酸ルビウム溶液を蒸発し、単斜晶系。0.4975,  $\beta$   $10^\circ$ . 1.4689, n<sub>D</sub> 1.70.5 mm/57.4. 塩および Rb<sub>2</sub> 知られている。

リウさん nese sulfate および4価マ: 硫酸マンガン(II) Mangan(II)-sulfate = 151.01. 無ズミカイトお市販品は単斜晶: 塩: 含水塩: 化マンガン(IV) 件により種々の以上で一水塩、9~26°で五水: なる。また単斜晶蒸発するとき生: たはリウマン: たはカッ石を研: 性質 無水塩: 解。d 3.235. 73 g/100 g: エ: ンクの粉末。単: 1.595, n<sub>D</sub> 1.63: g;  $100^\circ$ , 79.8 g: 単斜晶系と斜方: 変態のほうが安



D8

【添付書類】

4  065

# 新版 无机化学 上卷

理学博士

千谷利三 著

(8)

産業図書



〈著者略歴〉

大正 14 年 京京帝国大学理学部化学科卒  
昭和 8 年 大阪帝国大学教授  
昭和 28 年 東京国立大学教授  
昭和 34 年 東京国立アイソトープ総合研究所長  
昭和 40 年 城西大学教授  
大阪大学名誉教授、東京国立大学名誉教授  
理学博士

新版 無機化学 (上巻)

1959 年 4 月 5 日 初 版  
1992 年 1 月 16 日 第 24 刷

著 者  
千 谷 利 三  
発 行 者  
森 田 勝 久

発 行 所  
産業図書株式会社

東京都千代田区飯田橋 2-11-3  
郵便番号 102  
電話 東京(3261)7821 番(代表)  
振替口座東京 2-27724 番

印刷所  
新日本印刷株式会社  
東京都新宿区市谷本村町 3-29

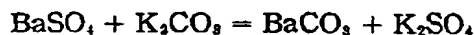
(清水製本)

© Toshizo Chitani 1959 定価 4635 円  
ISBN 4-7828-2008-9 C 3043 (本体 4500 円)





あるいはまた、細粉にした重晶石を、炭酸カリの濃厚な水溶液と、加圧のもとに熟してもよい。



ほかのバリウム塩の製造原料、特殊ガラスの製造および陶磁器用の粘薬の製造などは、このようにして人工的に作られた炭酸バリウムの方が、廉価であって便利であるが、過酸化バリウムの製造原料として必要な、酸化バリウムの製造には、天然産の毒重石の方がまさっているといわれる。

実験室で小規模に炭酸バリウムを作るには、重土水  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  の中に、炭酸ガスを吹きこめば、純粋なものが得られる。

毒重石の結晶形は斜方晶系に属し、あられ石および天青石と同形であるが、 $811^\circ\text{C}$  以上では六方晶系のものが安定であり、 $982^\circ\text{C}$  以上では等軸晶系のものが安定となる。

水には溶けがたいが、その程度は炭酸カルシウムおよび炭酸ストロンチウムほどではない。すなわち、同じ温度における溶解度は、これらのものよりもやや大きい (230 ページ表 4.22 参照)。また、その溶解度がアンモニウム塩の存在によってやや増加すること、および炭酸ガスを含んだ水の中には重炭酸塩を作ってかなりよく溶けることも、ほかのアルカリ土金属の炭塩酸と似ている。

#### D. 硫酸塩

アルカリ土金属の硫酸塩は、その水に対する溶解度が、次の表 4.24 に示すように、原子量の増加とともに、急激に減少していることを特徴とする。

表 4.24 アルカリ土金属の硫酸塩の溶解度 ( $20^\circ$ ) (g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ )

硫 酸 塩	$\text{BeSO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{CaSO}_4$	$\text{SrSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
溶 解 度	易 溶	35.5	0.202	0.0114	0.00024

硫酸ベリリウム (*Beryllium Sulfate*, *Berylliumsulfat*)  $\text{BeSO}_4$  水溶液からは、四水加物  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  が、無色の八面体の結晶として得られる。また、アルカリ金属の硫酸塩とは、 $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  のような複塩を作る性質がある。

硫酸マグネシウム (*Magnesium Sulfate*, *Magnesiumsulfat*)  $\text{MgSO}_4$  無



水のはすこぶる水に溶けやすく、その水溶液の中からは、安定な水加物としては、一水加物  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、六水加物  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、七水加物  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  および十二水加物  $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  などが得られており、低温になるほど、水分子の含量の多いものが安定である。次の表 4-25 には、これらの水加物が安定に存在する温度範囲と、その属する結晶形とを示す。

表 4-25 硫酸マグネシウムの水加物の存在温度範囲と結晶形

水 加 物	$\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
存在温度範囲 ℃	-3.9°~1.8°	1.8°~48.3°	48.3°~68°	>68°
結 晶 系	—	斜 方	単 斜	単 斜

この表 2-25 に示した水加物の中で、一水加物  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は、キーズライト (*Kieserite*, *Kieserit*) として、ドイツの Stassfurt の岩塩層の中に多量に存在している。しかし、硫酸マグネシウムは、アルカリ塩、特にアルカリ硫酸塩と複塩を作りやすいものであって、この形としても岩塩層の中に多量に存在している。それで、このような混合物を水で取扱えば、アルカリ塩が先に溶け去って、硫酸マグネシウムが砂状となって残り、それを放置すれば、水加物の生成によって互にくっつき合って、石のように固い塊りとなる。

次に表 4-25 の中の七水加物  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  は、瀉利塩 (*Bittersalz*) として、最も早くから知られたマグネシウム塩の一つであり、古くから下剤として用いられていた。そして、この瀉利塩は、またエプソム塩 (*Epsom Salt*, *Epsomsalz*) あるいは *Sal angelicum* (ギリシャ語でイギリスの塩の意味) ともいわれるが、それは、このものが、イギリスの Nehemias Grew によって、1695年に Epsom の鉱泉から発見されたことによるものである。

このことからわかるように、硫酸マグネシウムは鉱泉の中にもしばしば多量に含まれているものであるが、また海水の中にも含まれ、苦汁の中には塩化マグネシウムとともに濃縮された形で存在している。

瀉利塩は斜方柱に結晶し、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  などと同形である。そして、瀉利塩  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の持っている7分子の結晶水のうち、6分子はマグネシウムイオンの周りに配位しているが、1分子は硫酸イオンと水素結合によって結合し、 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  という構造を持っている (153 ページ参照)。それで、このことに



D9

# 無機化合物・ 錯体辞典

Dictionary of Inorganic Compounds & Complexes

中原勝儼／著



(9)

講談社サイエンス

BEST AVAILABLE COPY



著者紹介

中原 勝範

1952年 東京工業大学化学科卒業  
現在 立教大学名誉教授

NDC 435 1242p 23cm



無機化合物・錯体辞典

1997年6月10日 第1刷発行

著者 中原勝範  
発行者 野間佐和子  
発行所 株式会社 講談社  
〒112-01 東京都文京区音羽2-12-21  
販売部 (03)5395-3524  
製作部 (03)5395-3515  
編集 株式会社 講談社サイエンティフィク  
代表 中島信也  
〒162 東京都新宿区新小川町9-25 日商ビル  
編集部 (03)3235-3701  
印刷所 大日本印刷株式会社・双美印刷株式会社  
製本所 島田製本株式会社

著「本・乱丁本は、講談社編集製作部宛にお送り下さい。  
送料小社負担にてお取替えます。なお、この本の内容につい  
てのお問い合わせは、講談社サイエンティフィク編集部宛にお  
願いたします。定価は表に表示しております。

© Masayoshi Nakahara, 1997

（日本複写権センター委託出版物・特別扱い）本書の複写  
（コピー）には、日本複写権センターの「出版物の複写利用規  
程」で定める特別許諾が必要です。複写を希望される場合は、日  
本複写権センター（03-3401-2382）にご連絡下さい。

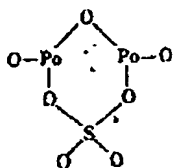
Printed in Japan

ISBN4-06-153365-7 (KS)

計04ページ



を構造と考えられている。



**硫酸マグネシウム** magnesium sulfate  $\text{MgSO}_4 = 120.37$ .

無水塩のほかに七水和物が普通に知られているが、その他一、二、四、五、六および十二水和物が知られている。七水和物  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  が最も普通で、エプソム塩、真利塩、苦味塩などといひ、硫マ、硫酸苦土などと俗呼する。天然には、一水和物がキーゼル石 (kieserite) として存在する。その他、複塩として、カイナイト (kainite)  $\text{KMgCl}(\text{SO}_4) \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$  (単斜晶系)、ラングバイン石 (langbeinite)  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_2$  (立方晶系)、ファントホッフ石 (vanthoffite)  $\text{MgNa}_2(\text{SO}_4)_2$  (単斜晶系)、レオナイト (leonite)  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (単斜晶系)、シェーナイト (schönite)  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (単斜晶系)、アストラカナイト (astrakhanite)  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (単斜晶系) ほかがある。【製法】硫酸マグネシウムあるいは硫酸化炭酸マグネシウムを硫酸に溶かし、冷却すると七水和物が得られる。水和物を加熱脱水して無水塩が得られる。【構造】無水塩の室温型では斜方晶系。格子定数  $a = 5.812 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.893 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.506 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.63 \sim 2.77$ 。四面体型の  $\text{SO}_4$  では  $\text{S}-\text{O} = 1.56 \text{ \AA}$ ,  $1.52 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mg}$  のまわりは八面体で、 $\text{Mg}-\text{O} = 2.01 \text{ \AA}$ ,  $2.09 \text{ \AA}$ 。高温型は斜方晶系。格子定数  $a = 8.57 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.69 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.74 \text{ \AA}$ ,  $d = 2.93$ ,  $\text{S}-\text{O} = 1.46 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mg}-\text{O} = 2.12 \text{ \AA}$ 。一水和物  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  は単斜晶系。格子定数  $a = 6.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.61 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.63 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.43^\circ$ ,  $d = 2.571$ ,  $\text{SO}_4$  では  $\text{S}-\text{O} = 1.49 \text{ \AA}$ ,  $1.52 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mg}-\text{O} = 2.07 \text{ \AA} (\times 2)$ ,  $2.09 \text{ \AA} (\times 2)$ ,  $\text{Mg}-\text{OH} = 2.18 \text{ \AA} (\times 2)$ 。水素結合  $\text{H}_2\text{O}-\text{O} = 2.64 \text{ \AA}$ 。四水和物  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は単斜晶系。格子定数  $a = 5.922 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.604 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.905 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.51^\circ$ ,  $d = 2.01$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Mg}$  に配位し、 $\text{SO}_4$  は  $\text{Mg}$  を橋かけして  $\text{Mg}$  は八面体型 6 配位。  $\text{Mg}-\text{O} = 2.087 \sim 2.091 \text{ \AA}$ ,  $\text{S}-\text{O} = 1.476 \sim 1.485 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{O} \text{ Mg O} = 85 \sim 95^\circ$ ,  $\angle \text{OSO} = 108.2^\circ \sim 111.8^\circ$ ,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 2.733 \sim 2.890 \text{ \AA}$ 。五水和物  $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は三斜晶系。格子定数  $a = 6.314 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.508 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.030 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.7^\circ$ ,  $\beta = 109.49^\circ$ ,  $\gamma = 105.5^\circ$ ,  $d = 1.90$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と同じ構造。  $\text{Mg}-\text{O} = 2.08 \text{ \AA}$ ,  $\text{S}-\text{O} = 1.47 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OSO} = 109.5^\circ$ ,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 2.72 \sim 3.12 \text{ \AA}$ 。六水和物  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  は単斜晶系。格子定数  $a = 10.110 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.212 \text{ \AA}$ ,  $c = 24.4 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.30^\circ$ 。八面体型 6 配位の 2 種類の  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$  が存在し、 $\text{Mg}-\text{OH} = 2.044 \text{ \AA}$ ,  $2.046 \text{ \AA}$ ,  $2.080 \text{ \AA}$ , および  $\text{Mg}-\text{OH} = 2.064 \text{ \AA}$ ,  $2.059 \text{ \AA}$ ,  $2.083 \text{ \AA}$ ,  $\text{SO}_4$  は  $\text{S}-\text{O} = 1.480 \text{ \AA}$ ,  $1.475 \text{ \AA}$ ,  $1.476 \text{ \AA}$ ,  $1.452 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 2.707 \sim 3.068 \text{ \AA}$ 。七水和物  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  は斜方晶系。格子定数  $a = 11.868 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.996 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.857 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.676$ ,  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  のような八面体型 6 配位の  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$  が存在し、 $\text{Mg}-\text{OH} = 2.072 \text{ \AA}$  (平均), 四面体型の  $\text{SO}_4$  では  $\text{S}-\text{O} = 1.471 \text{ \AA}$  (平均),  $\text{O}-\text{H} = 0.964 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} = 2.692 \sim 2.982 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OMgO} = 87.1^\circ \sim 94.2^\circ$ ,  $\angle \text{OSO} = 108.6^\circ \sim 110.2^\circ$ 。【性質】無水塩は無色結晶。mp  $1185^\circ\text{C}$ 。融点 (mp) 付近

では分解して酸化マグネシウムとなる。溶解度 水  $26.9 \text{ g}/100 \text{ g} (0^\circ\text{C})$ ,  $68.3 \text{ g}/100 \text{ g} (100^\circ\text{C})$ ; メタノール  $0.224 \text{ g}/100 \text{ g} (25^\circ\text{C})$ ; エタノール  $0.023 \text{ g}/100 \text{ g} (27^\circ\text{C})$ 。飽和水溶液から  $-3.9 \sim -1.8^\circ\text{C}$  では 12 水和物が、 $1.8 \sim 48.1^\circ\text{C}$  で七水和物が、 $48.1 \sim 67.5^\circ\text{C}$  で六水和物が、 $67.5^\circ\text{C}$  以上では一水和物が析出する。一水和物は無色結晶。  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  で無水塩となる。七水和物は無色の斜方晶系板状結晶あるいは単斜晶系結晶。  $67.5^\circ\text{C}$  以上では融解し、徐々に水を失う。  $n = 1.4664$ , エタノールに溶。乾燥空気中では風解する。【用途】医薬品 (緩下剤、瀉通剤など)、媒染剤、染色、肥料、防火剤、凝集剤など。

**硫酸マグネシウムアンモニウム** ammonium magnesium sulfate  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 = 252.51$ .

六水和物  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  がよく知られ、タットン塩と呼ばれる。【製法】硫酸アンモニウムと硫酸マグネシウムのそれぞれの等モル飽和水溶液をつくり、混合すると六水和物が得られる。【構造】六水和物は単斜晶系。格子定数  $a = 9.383 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.669 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.230 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.3^\circ$ 。タットン塩型化合物の代表的なもので、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$  のような構造。  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$  は八面体型 6 配位で  $\text{Mg}-\text{OH}_2 = 2.051 \sim 2.083 \text{ \AA}$ ,  $\text{SO}_4$  は四面体型で、 $\text{S}-\text{O} = 1.459 \sim 1.481 \text{ \AA}$ ,  $\text{NH}_4$  の  $\text{H}$  は  $\text{SO}_4$  の  $\text{O}$  に、また  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{H}$  は二つの  $\text{SO}_4$  に水素結合で結ばれている。【性質】六水和物は無色柱状ないし板状結晶。  $d = 1.72$ 。溶解度 水  $16.85 \text{ g}/100 \text{ g} (0^\circ\text{C})$ ,  $18.70 \text{ g}/100 \text{ g} (15^\circ\text{C})$ ,  $130 \text{ g}/100 \text{ g} (100^\circ\text{C})$ ,  $100^\circ\text{C}$  で一水和物となり、 $132^\circ\text{C}$  で無水塩となる。さらに高温では融解して分解する。その他  $\text{Mg}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$  も知られている。これは  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  と同じ構造。

**硫酸マグネシウムセシウム** caesium magnesium sulfate  $\text{CaMg}(\text{SO}_4)_2 = 482.24$ .

硫酸セシウムと硫酸マグネシウムの当量水溶液を蒸発濃縮して六水和物が得られる。六水和物は無色の単斜晶系結晶。タットン塩型で  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  が存在する。  $d = 2.67$ .

**硫酸マンガン** manganese sulfate

【1】硫酸マンガン(II) manganoso (II) sulfate  $\text{MnSO}_4 = 151.00$ .

【製法】(1)マンガン(II)の硫化物、水酸化物、あるいは炭酸塩を硫酸に溶かした溶液から水和物が得られる。すなわち水溶液から  $-4 \sim 9^\circ\text{C}$  では七水和物が、 $3 \sim 25^\circ\text{C}$  で五水和物、 $27^\circ\text{C}$  以上では一水和物が得られる。濃水溶液から  $95^\circ\text{C}$  でエタノールを加えると四水和物が得られる。また、七水和物の飽和水溶液を  $36^\circ\text{C}$  で長時間放置すると二水和物が得られる。また五水和物を硫酸アンモニウム中、真空中にして乾燥すると四水和物が得られる。水和物を熱し、 $280^\circ\text{C}$  で重酸が一定になるまですると無水塩となる。(2)工業的には、亜マンガン鉱  $\text{MnCO}_3$  を硫酸に溶かすか、軟マンガン鉱  $\text{MnO}_2$  を硫酸とアンモニウム、硝酸などの還元剤を加えて加熱溶解した溶液から結晶させる。七水和物が普通。(3)二酸化マンガンと硫酸を酸化剤として用いる有機合成反応。たとえば、1,1-キノンの製造における廃液からも回収される。【構造】無水塩は斜方晶系。格子定数  $a = 5.264 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.040 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.846 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}$  は  $\text{SO}_4$  が橋かけして 3 元的に連なる八面体型の  $\text{MnO}_6$ ,  $\text{Mn}-\text{O} = 2.11 \text{ \AA}$ ,  $2.25 \text{ \AA}$ ,  $\text{S}-\text{O} = 1.47 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OSO} = 108^\circ \sim 114^\circ$ ,  $\angle \text{OMnO} = 78^\circ \sim 92^\circ$ 。一水和物は単



D11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-96092

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/28				
53/26	1 0 1	A		
B 0 1 J 20/26		A		
		Z		
B 3 2 B 5/18				

請求項の数4(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平1-259429  
(22) 出願日 平成1年(1989)10月3日  
(65) 公開番号 特開平3-109917  
(43) 公開日 平成3年(1991)5月9日  
(31) 優先権主張番号 特願平1-130431  
(32) 優先日 平1(1989)5月23日  
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 999999999  
富田製薬株式会社  
徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山85番地1  
(71) 出願人 999999999  
佐々木化学薬品株式会社  
京都府京都市山科区勧修寺西北出町10番地の1  
(72) 発明者 向井 久雄  
徳島県鳴門市瀬戸町明神字丸山83-10  
(72) 発明者 繁田 勝巳  
滋賀県大津市比叡平2丁目21-16  
(72) 発明者 斉田 好男  
徳島県鳴門市北灘町栗田字山田6-4  
(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

審査官 石井 良夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾燥剤成型品

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂100重量部に対し、式 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (但し  $0 \leq n \leq 3$ ) で表される硫酸マグネシウムを5~400重量部、加熱混練してなる乾燥剤成型品。

【請求項2】 成型品が発泡体である請求項①に記載の乾燥剤成型品。

【請求項3】 積層材の少なくとも一種を積層した請求項①又は②に記載の乾燥剤成型品。

【請求項4】 形状がフィルム状、シート状、プレート状、袋状、ペレット状もしくは容器状である請求項①乃至③のいずれかに記載の乾燥剤成型品。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、乾燥剤成型品に関する。

尚、本明細書において、容器状とは、容器そのもののみ

2

らず、容器の蓋、及び容器とその蓋との組合せをも意味する。

従来の技術

従来、食品、医薬品、電子部品、精密機械等のあらゆる分野において吸湿に起因する酸化等による商品等の品質劣化を防ぐ目的で、シリカゲル、塩化カルシウム、生石灰、ゼオライト等の乾燥剤が用いられている。これらの乾燥剤は、上記用途において粒状あるいは粉末の形態で紙、不織布等により包装されるか、もしくは、容器等に封入された状態で、商品と共に包材へ投入されて用いられている。その為に、乾燥剤が本来有する優れた吸湿効果及び吸湿速度が低下したり、乾燥剤の包装材破損による商品への乾燥剤の付着、混入などの問題がしばしば発生する。

また、塩化カルシウム等の潮解性乾燥剤の使用に際して



は、吸湿液化現象による弊害なども問題とされている。特開昭61-227818号公報は、微多孔性熱可塑性樹脂シートを乾燥剤の包装材料として用いることにより、吸湿液化現象による液体漏洩防止を提案している。また、不織布と複合乾燥剤とをサンドイッチ状に包含加工して乾燥剤とする方法も実施されているが、これらはいずれもコストアップ等の欠点がある。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記問題点を解消若しくは著しく軽減すべく鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂にある特定の乾燥剤を混練することにより、高い吸湿性及び保水力を有し、しかも飛散性、吸湿性、潮解性による液体漏洩等の欠点を生じない乾燥剤成型品が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち本発明は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、式 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (但し  $0 \leq n \leq 3$ ) で表される硫酸マグネシウムを5~400重量部、加熱混練してなる乾燥剤成型品に係るものである。

本発明の最大の特徴は、熱可塑性樹脂を乾燥剤と共に混練して用いることにあり、それにより得られる乾燥剤成型品は、フィルム状、シート状、プレート状、更には袋状、ペレット状、容器状等用途に応じ任意の形状に容易に加工成型することができる。こうして得られる成型品は、それ自体乾燥剤であり、しかも包材となり得るものである。

本発明における熱可塑性樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用できるが、例えばポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリカーボネート、ポリアミド (PA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-メタアクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアクリル酸エステル、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 等が挙げられ、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。また、熱可塑性樹脂とともに用いる乾燥剤としては、式 $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (但し  $0 \leq n \leq 3$ ) で表される硫酸マグネシウムを用いる。硫酸マグネシウムは、特に前記樹脂に対して卓越した分散性を有する点で好ましい。また上記乾燥剤 (硫酸マグネシウム) は、使用に際して平均粒子径  $50 \mu\text{m}$  以下程度の粉末とするのが望ましい。必要ならば、異なった粒子径のものを混合して用いてもよい。

本発明において混練する原料の割合は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、乾燥剤硫酸マグネシウム5~400重量部程度の範囲であり、用途に応じ適宜選択される。乾燥剤の割合が上記範囲の場合には、乾燥剤の樹脂中での分散性がよく、高い吸湿性及び保水性を有し、しかも成型適性に優れたものとなり、本発明の目的とする乾燥剤成型品を得ることができる。

本発明の乾燥剤成型品は、上記熱可塑性樹脂及び乾燥剤のほかに、発泡剤を原料として加えることもできる。発泡剤としては、特に限定されず公知のものを広く使用す

ることができ、例えばアゾイソブチルニトリル、アゾジカルボンアミド、4,4'-オキシベンゼンスルホンヒドラジッド等が挙げられ、その使用量は熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.2~10重量部程度とするのが好ましい。発泡剤の添加により発泡体として得られる乾燥剤成型品は、軽量で、発泡体内部にまで吸湿効果が及ぶために更に高い吸湿力をもたらすのである。

また、このほか添加剤として公知の可塑剤、安定剤、滑剤、着色剤等を必要に応じ、本発明の目的を阻害しない程度に適宜加えてもかまわない。

本発明の乾燥剤成型品の製造方法としては、特に制限はなく、通常次のような方法で製造することができる。前記熱可塑性樹脂、乾燥剤及びその他の添加剤をミキシングロール等の混練機、成型機、混練成型機を用い約100~350℃のもと約5~40分間混練し、成型すればよい。また、本発明は、上記のようにして得られる乾燥剤成型品には、積層材の少なくとも一種を積層して得られる乾燥剤成型品をも包含する。

上記積層材としては、本発明成型品の原料である前記した熱可塑性樹脂等の樹脂類、紙類、繊維類、金属類、各種塗料、各種接着剤の他、組成の異なる本発明乾燥剤成型品等が使用できる。積層材の種類、量 (厚み) 及び積層数は、本発明の目的を達する限り限定されず広範に使用することができ、用途 (要求) に応じ適宜選択される。

上記積層化の最も一般的な例は、上記積層材でラミネートされたフィルム、シートもしくはプレートである。この積層構成の具体例を次に列記するが、本発明はこれらに限られることはない。

- 30 LDPE (低密度ポリエチレン) /MDPE (中密度ポリエチレン)
- HDPE (高密度ポリエチレン) /LDPE/HDPE
- HDPE/アイオイマー
- PA/アイオイマー
- PP/EVA/PP
- PP/EVA/LDPE
- PA/接着性PE/LDPE
- PA/接着性PE/アイオイマー
- PA/接着性PE/EVA
- 40 PA/接着性PE/HDPE
- PA/接着性PE/LLDPE (直鎖状低密度ポリエチレン)
- PA/接着性LLDPE/LLDPE
- PA/接着性PP/PP
- LDPE/PA/EVA
- EVA/PVDC/EVA
- EVA/PVDC/アイオイマー
- LDPE/接着性PE/PA

尚、上記積層例において、「接着性」とは接着剤による積層を意味する。また、乾燥剤はいずれの層に含有されていてもよいが、積層化の主たる目的が吸湿性包材の製



造にあることから外層に含有させる必要はない。更にアルミニウム箔等を貼り合せて、外部からの水分、光等をほぼ完全に遮断することもできる。積層は、押出しラミネーション法、共押出しラミネーション法、多層射出成型法、接着法等により容易に行うことができ、結果として得られる積層体は、更に袋状又は容器状に容易に加工することができる。このように包材として、外層に防水性の材質を、必要ならば内層に水分浸透性の保護材を積層された本発明乾燥剤成型品は、吸湿効果、その寿命、耐久性、遮光性、帯電防止性、安全性、安定性等が向上し、品質劣化防止の効果により一層優れ、しかも、あらゆる使用環境に対応し得るより機能的なものである。このようにしてなる本発明乾燥剤成型品は、押出成型、共押出成型、射出成型、中空成型、押出コーティング成型、架橋発泡成型等により、フィルム状、シート状、プレート状、袋状、ペレット状、容器状等の形状に加工成型されたものである。

#### 発明の効果

本発明の乾燥剤成型品は以下の特性を有するものである。

1) 高い吸湿力、保水力を有し、しかも腐食性、飛散性、吸湿液化現象による液体漏洩もしくは水滴の発生などを生じないために乾燥剤としての使用上の安全性、安定性に優れている。依って、商品の酸化等による品質劣化を効果的に防止する。

2) 使用時に、従来の乾燥剤のように包装する必要がなく、また袋状、容器状などの包材として成型されたものは、包材自体が乾燥剤として働き、極めて合理的なものである。

3) 吸湿効果が長時間持続する。

4) 製造及び加工が容易で、優れた工業生産性を有する。

5) 紫外線吸収に優れている(第1図参照)。

6) 遮光性、帯電防止性を具備する。

以上のような特性を有する本発明乾燥剤成型品は、食品、医薬品、化粧品、嗜好品、精密機械、機械部品等幅広い分野での品質保護のための乾燥剤或いは吸湿性包材として使用できる画期的なものである。

#### 実施例

以下実施例を示し、本発明の特徴とずるところをより一層明確にする。

##### 実施例1

ポリエチレン(密度 $0.92\text{g/cm}^3$ )100重量部、平均粒子径約 $30\mu\text{m}$ の無水硫酸マグネシウム190重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を混合し、実験用ミキシングロールにて $130^\circ\text{C}$ で15分間加熱混練して厚さ2mmのシートとし、打抜きカッターにて径10mmのペレットを作製した。そして、これを試料とし吸水試験を行った。その結果、吸水率が湿度90%では65%と高く、湿度50%では33%、湿度20%では3%と低くなり、湿度と吸水率がほぼ

比例関係にあることから調湿コントロール性にも優れていることがわかり、この方面への応用も可能である。

##### 実施例2

エチレン-酢酸ビニル共重合体(平均分子量31000)100重量部、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の無水硫酸マグネシウム50重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を用い、以下実施例1と同様にシートを試作後、プレスロールを用いポリエチレン(平均分子量28000)とアルミニウム箔でラミネートし、厚さ0.1mmのシートとし、ヒートシール加工して包装用袋を作製した。これを試料とし吸水試験を行った。

また、この袋にネギ、ブロッコリー等の野菜を炭酸ガスとともに封入し、 $20^\circ\text{C}$ で一週間放置したが、袋内部には水滴、発汗等の現象は見られず、鮮度保持、吸湿防止に効果があることが認められた。

##### 実施例3

エチレン-メチルメタクリレート(平均分子量35000)100重量部、平均粒子径約 $6\mu\text{m}$ の硫酸マグネシウム3水塩・10重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を用い、以下実施例1と同様にペレットを作製後、押出機にて厚さ0.1mmのフィルムを作製し、これを試料として吸水試験を行った。

また、このフィルムに250~500nmの波長の光を照射し、透過率を求めた結果を第1図に示す。尚、図中(A)はブランク、(B)は実施例3の試料の透過率曲線を表す。

##### 実施例4

ポリスチレン(平均分子量30000)100重量部、平均粒子径 $3.5\mu\text{m}$ の硫酸マグネシウム1水塩(第2図参照)5重量部及び発泡剤としてアゾイソブチルニトリル0.5重量部を用い、以下実施例1と同様に混練した後、射出成型して発泡体を得た。これを試料として吸水試験を行った。

##### 実施例5

ポリ塩化ビニル(ペースト状、平均分子量1650)100重量部、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の無水硫酸マグネシウム25重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート80重量部及び安定剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を用い、実施例3と同様にして厚さ0.1mmのフィルムを作製し、これを試料として吸水試験を行った。

##### 比較例1及び2

実施例5における無水硫酸マグネシウムの代わりにシリカゲル(平均粒子径 $13\mu\text{m}$ )或いはゼオライト(平均粒子径 $8\mu\text{m}$ )25重量部を用いて以下同様にフィルムを作製し、これを試料として吸水試験を行った。

また、実施例5の場合の吸水率との比較を第3図に示す。尚、図中(A)は実施例5、(B)は比較例2、(C)は比較例1の試料を用いたものである。

##### [吸水試験]

上記実施例1~5、比較例1及び2で作製した試料をそ



れぞれ温度25℃、湿度90、50、20%の恒温槽中に放置し、1、2、4、6、10、15、20日後の吸水率を測定した。

吸水率は、試験前の試料自重に対する試験後の試料重量の増加量を百分率で計算したものである。

その結果として、湿度90%のものは第1表、湿度50%のものは第2表、湿度20%のものは第3表に示す。

第 1 表

経過 日数	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
1	26.5	5.2	0.4	0.7	8.9	1.9	2.4
2	42.9	9.8	0.8	1.5	12.8	2.1	2.4
4	60.4	10.4	1.4	2.6	19.5	2.4	2.4
6	65.1	13.5	1.8	3.0	24.2	2.4	2.4
10	65.3	16.3	2.3	3.8	26.0	2.4	2.4
15	65.4	19.4	3.4	4.3	26.4	2.4	2.4
20	65.4	23.0	3.8	5.1	26.4	2.4	2.4

(吸水率：%)

第 2 表

経過 日数	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
1	14.31	2.18	0.38	0.41	4.93	0.21	1.44
2	21.49	3.40	0.40	0.78	7.16	0.25	1.61
4	30.60	5.02	0.75	1.45	12.64	0.25	1.70
6	33.10	6.60	0.92	1.72	13.48	0.27	1.70
10	33.05	9.63	1.21	2.75	14.00	0.27	1.73
15	33.12	9.74	1.83	2.81	14.32	0.27	1.75
20	33.60	9.78	2.01	2.80	14.32	0.30	1.75

(吸水率：%)

第 3 表

経過 日数	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
1	1.62	0.34	—	—	0.46	0.00	1.20
2	2.57	0.49	—	—	0.55	0.07	1.20
4	2.76	0.61	—	0.10	0.84	0.10	1.22
6	2.77	0.70	0.10	—	0.95	0.10	1.21
10	2.84	0.75	0.14	0.19	1.03	0.11	1.21

経過 日数	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
15	2.92	0.80	0.13	0.20	1.03	0.10	1.23
20	3.06	0.78	0.17	0.20	1.06	0.10	1.23

(吸水率：%)

#### 実施例 6

低密度ポリエチレン (LDPE:密度0.92g/cm<sup>3</sup>、以下同様)  
100重量部及び平均粒子径4.59μmの無水硫酸マグネシウム50重量部を混練押出成型機を用いて、130℃で15分間加熱混練してペレット状の吸湿体を得た。これをインフレーション成型機により外層を高密度ポリエチレン (HDPE:密度0.95g/cm<sup>3</sup>、以下同様)、内層をLDPEとして共押出3層フィルム (HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μm) を作製した。  
この3層フィルム (50×50mm) を試料として温度25℃、湿度75%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第4図中 (A) に示す。

また、この3層フィルムをヒートシールにより袋状としたものは、効果的に袋内の水分を吸収し、密封状態では長期間保存可能な吸湿性包材であった。

#### 実施例 7

高重合度ポリアミド (ナイロン6、分子量16000) 100重量部及び平均粒子径4.59μmの無水硫酸マグネシウム50重量部を用い、以下実施例6と同様にして3層フィルム (HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μm) を作製して吸水試験を行った。その結果を第4図中 (B) に示す。

また、この3層フィルムをヒートシールにより袋状としたものは、効果的に袋内の水分を吸収し、密封状態では長期間保存可能な吸湿性包材であった。

#### 実施例 8

実施例6と同様にして得た吸湿体、HDPE及びLDPEを3台の押出機を用いて、それぞれ熱熔融状態として1個の共通ダイに導き接触させて実施例6と同構成の3層フィルムとする。そのとき更に外層のHDPEにアルミニウム箔を貼り合せて、A17μm/HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μmの4層フィルムを作製した。

この4層フィルム二枚を重ねて四辺をヒートシールして57×88mmの密封体とした。これを温度25℃、湿度90%の条件下に8日間放置して外層からの透湿度を測定した。その結果、透湿度は、0.28g/m<sup>2</sup>であった。

#### 実施例 9

実施例8と同様にして3層フィルムを得る際に、更に外層のHDPEにアルミニウム箔及びポリエチレンテレフタレート (PET) を貼り合せて、PET12μm/A19μm/HDPE50μm/吸湿体50μm/LDPE10μmの5層フィルムを作製した。  
この5層フィルムをヒートシールにより袋状としたものは、外部の水分を遮断するために密封状態では長期間保存しても内部の湿度を一定に保つことができる良好



な吸湿性包材であった。

#### 実施例10

射出成型機（“DC100-200”日精樹脂工業（株）製）を用いて2層射出成型法により、内層が実施例6と同組成の吸湿体2mm、外層がHDPE2mmとなるように、容量100ccの広口2層容器を作製した。得られた吸湿性容器は、内側が良好な吸湿性を有するものであり、吸湿性保護包材としての効果は大なるものであった。

#### 実施例11

低密度ポリエチレン（LDPE：密度0.92g/cm<sup>3</sup>、以下同様）100重量部、平均粒子径30μm程度の無水硫酸マグネシウム43重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を混合し、実施例1と同様にして乾燥剤組成物を得た。この組成物を厚さ0.5mmのシートとし、打抜きカッターにて幅50mm×長さ50mmのシート片を作製した。このシート片を試料として温度25℃、湿度75%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第5図中（A）に示す。

#### 比較例3

実施例11における硫酸マグネシウムの代わりに酸化カルシウム（平均粒子径10μm）43重量部を用いて以下同様20にシート片を作製し、これを試料として吸水試験を行った。その結果を第5図中（B）に示す。

#### 実施例12

軟質ポリ塩化ビニル（ペースト状、平均分子量1650）100重量部、平均粒子径10μmの無水硫酸マグネシウムの30重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート80重量部及び安定剤としてステアリン酸亜鉛2重量部を混合し、実施例1と同様にして乾燥剤組成物を得た。この組成物を厚さ0.5mmのシートとし、打抜きカッターにて幅50mm×長さ100mmのシート片を作製した。このシート片を試料として温度25℃、湿度90%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第6図中（A）に示す。

#### 比較例4及び5

実施例12における硫酸マグネシウムの代わりにシリカゲル（平均粒子径13μm：比較例4）或いは合成ゼオライト（平均粒子径8μm：比較例5）30重量部を用いて以下同様にシート片を作製し、これを試料として吸水試験を行

った。実施例12の場合の吸水率との比較を第6図に示す。尚、第6図中（B）は比較例4、（C）は比較例5の試料を用いたものである。

#### 実施例13

低密度ポリエチレン（LDPE：密度0.92g/cm<sup>3</sup>、以下同様）100重量部、平均粒子径30μm程度の無水硫酸マグネシウム43重量部及び滑剤としてステアリン酸1重量部を混合し、実施例1と同様にして乾燥剤組成物を得た後、射出成型し厚さ2.0mm×面積（長さ×幅）69.6cm<sup>2</sup>のポリエチレンプレートを作製した。このポリエチレンプレートを試料として温度25℃、湿度75%の条件下で吸水試験を行った。その結果を第7図中（A）に示す。

#### 比較例6及び7

実施例13における硫酸マグネシウムの代わりにシリカゲル（平均粒子径13μm：比較例6）或いは合成ゼオライト（平均粒子径8μm：比較例7）43重量部を用いて以下同様にポリエチレンプレートを作製し、これを試料として吸水試験を行った。実施例13の場合の吸水量（ポリエチレンプレート単位面積当りの吸水量）との比較を第7図に示す。尚、第7図中（B）は比較例6、（C）は比較例7の試料を用いたものである。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は、実施例3におけるフィルムの光透過率の曲線である。

第2図は、実施例4で用いた硫酸マグネシウムの粒度分布測定結果を表す図である。

第3図は、実施例5、比較例1及び2の吸水試験における経過日数－吸水率曲線図である。

第4図は、実施例6及び7の吸水試験における経過日数－吸水率曲線図である。

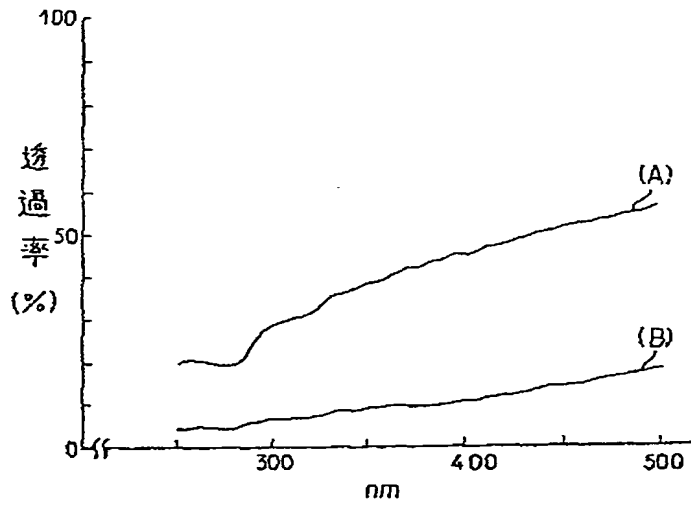
第5図、実施例11及び比較例3の吸水試験における経過日数－吸水率曲線図である。

第6図、実施例12、比較例4及び5の吸水試験における経過日数－吸水率曲線図である。

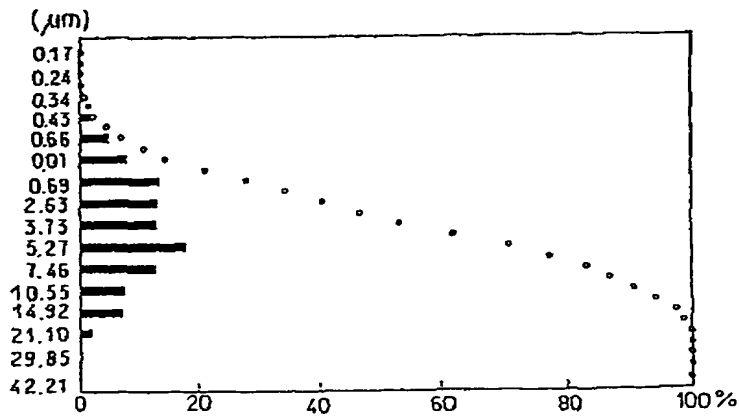
第7図、実施例13、比較例6及び7の吸水試験における経過日数－吸水量曲線図である。



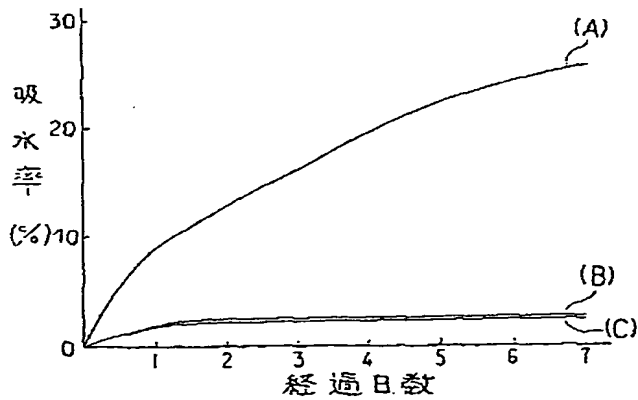
【第1図】



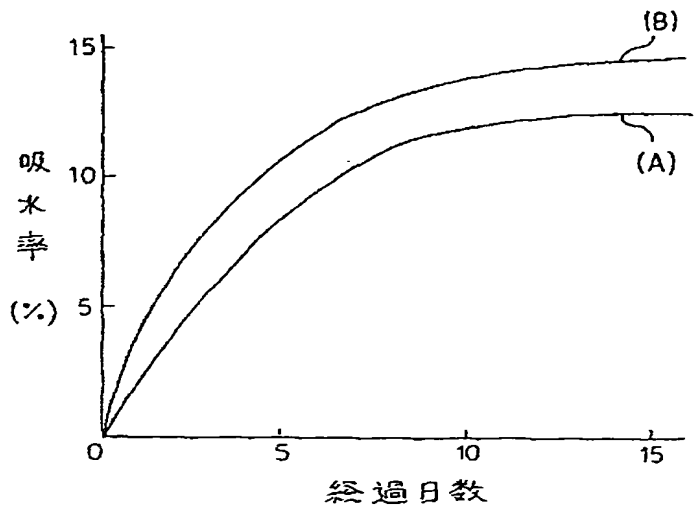
【第2図】



【第3図】

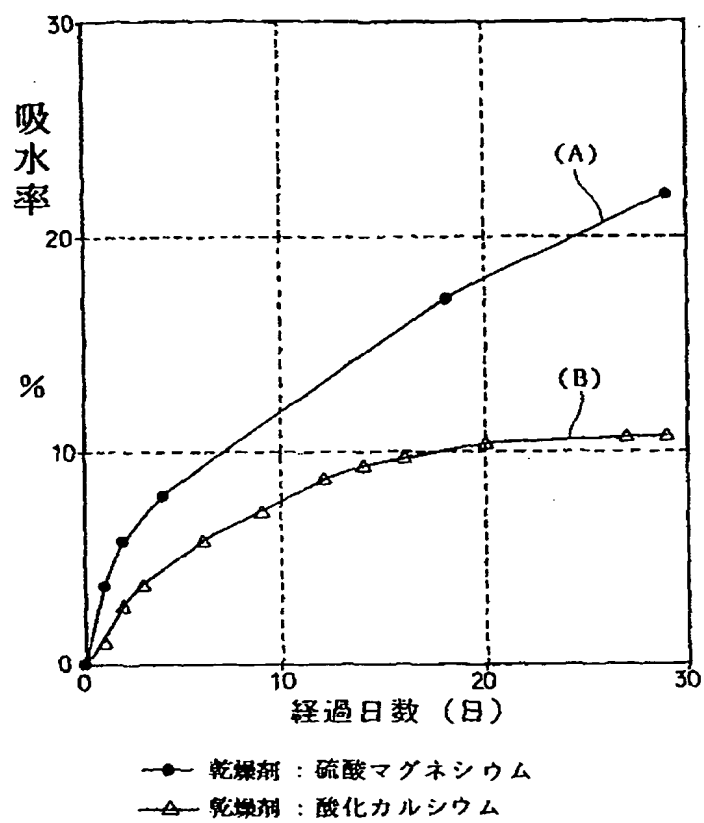


【第4図】



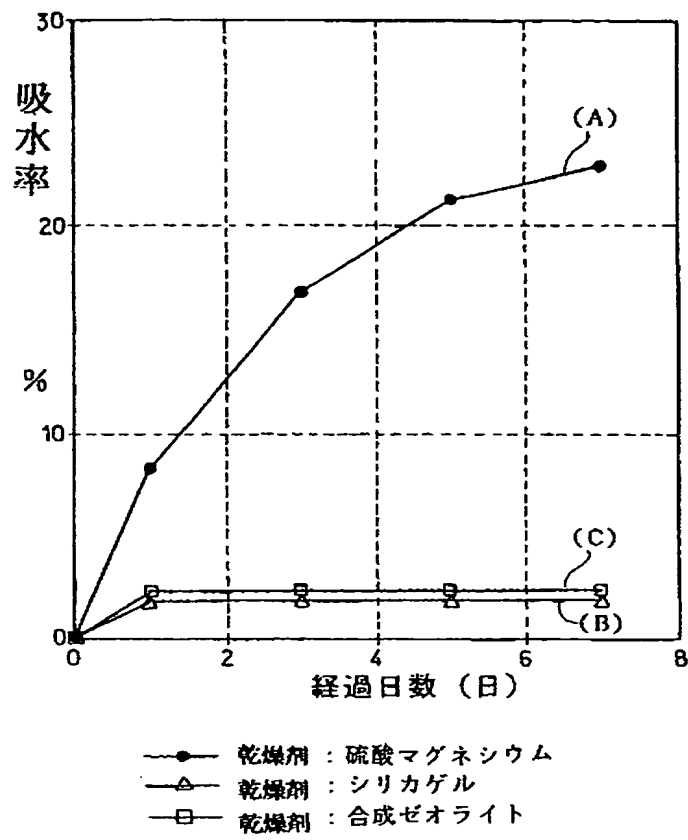


【第5図】



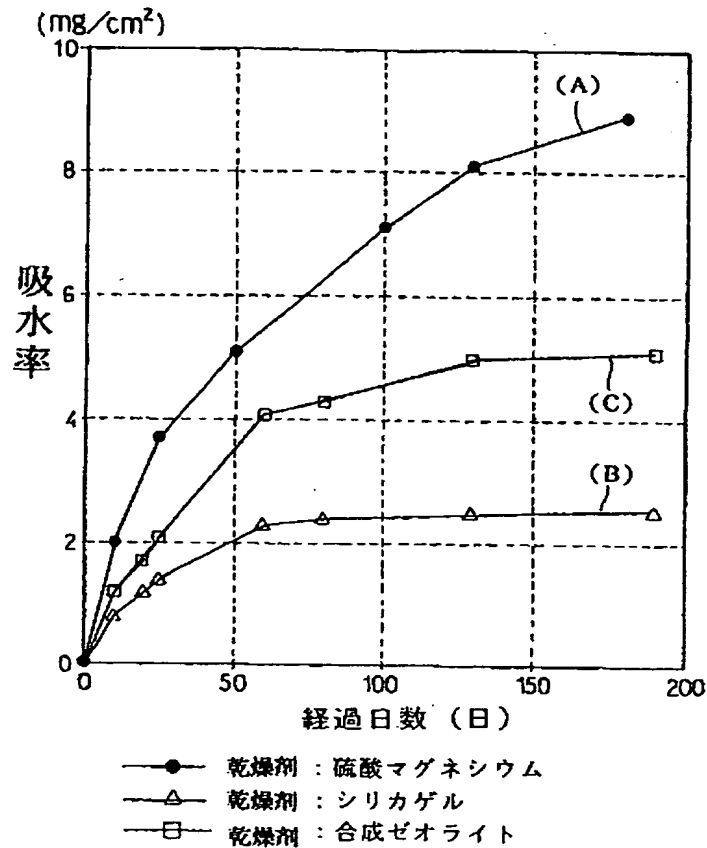


【第6図】





【第7図】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

B 6 5 D 81/26

識別記号

庁内整理番号

N

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 磯 英二

滋賀県甲賀郡甲西町北山台4丁目4-16

(56) 参考文献 特開 昭61-68119 (J P, A)

特開 昭61-120638 (J P, A)

特開 昭58-163420 (J P, A)

特開 平3-109916 (J P, A)

実開 昭52-77956 (J P, U)

特公 昭46-26569 (J P, B 1)

特公 昭54-41998 (J P, B 2)